



Universidad  
Carlos III de Madrid

PROYECTO FIN DE CARRERA

# Estudio del mecanismo químico reducido en llamas de premezcla rica de hidrógeno-aire

Autor:

Julia Fernández Martín

Tutor:

Daniel Fernández Galisteo

Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos

Leganés, Julio de 2010



Título: ESTUDIO EL MECANISMO QUÍMICO REDUCIDO EN LLAMAS DE  
PREMEZCLA RICA DE HIDRÓGENO-AIRE

Autor: Julia Fernández Martín

Director: Daniel Fernández Galisteo

## EL TRIBUNAL

Presidente: Eduardo Antonio Fernández Tarrazo

Vocal: Luis Miguel García Gutierrez

Secretario: Carmen Jiménez Sánchez

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 29 de Julio de 2010 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE





## RESUMEN

El objetivo de este proyecto es encontrar un mecanismo reducido, bajo la hipótesis de estado estacionario para todas las especies intermedias, que permita calcular con precisión la velocidad de avance de llama en la combustión del hidrógeno en la zona rica a una presión de 1atm y temperatura inicial de 300K.

Partiendo del mecanismo detallado de San Diego, el cual consta de 21 reacciones elementales reversibles, se ha procedido al análisis del mismo con el objetivo de encontrar un mecanismo reducido capaz de describir con precisión la estructura de las llamas de premezcla de hidrógeno en la zona rica. Se demuestra que se puede reducir la química a un mecanismo corto de 7 pasos.

Aplicando la hipótesis de estado estacionario a todas las especies intermedias, y partiendo del mecanismo corto de 7 pasos se obtiene un mecanismo reducido de un único paso con reacción global irreversible de la forma  $2 H_2 + O_2 \xrightarrow{\omega} H_2O$  cuyo ritmo de reacción está determinado por las reacciones  $H + O_2 + M \xrightarrow{\omega_{10f}} HO_2 + M$  y  $H + H + M \xrightarrow{\omega_{5f}} H_2 + M$  del mecanismo detallado de San Diego.

Palabras clave: Combustión hidrogeno, llama de premezcla, zona rica, mecanismo reducido.

## ABSTRACT

The aim of this work is to find out a reduced mechanism, under the steady-state assumption for all intermediate species, which let us calculate accurately the flame propagation velocity of rich hydrogen-air flames at pressures of 1atm and initial temperature of 300K.

Based on the detailed mechanisms of San Diego, which consists of 21 reversible elementary reactions, a chemistry reduction have been carried out in order to describe accurately the structure of premixed flames of hydrogen-rich zone. It is shown that the chemistry can be reduced to a short mechanism of seven steps.

Making use of the steady-state assumption of all intermediate species, and based on the 7-step short mechanism, it yields an irreversible one-step mechanism with a global reaction whose rates are determined by the reactions

$H + O_2 + M \xrightarrow{\omega_{10f}} HO_2 + M$  and  $H + H + M \xrightarrow{\omega_{5f}} H_2 + M$  of the San Diego detailed mechanism.

Keywords: hydrogen combustion, premixed flame, rich zone, reduced mechanism.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN A LA COMBUSTIÓN DEL HIDRÓGENO

### 1.1 Combustión del Hidrógeno

La creciente demanda de energía y el agotamiento de los recursos fósiles, así como el encarecimiento de éstos están propiciando el desarrollo de las energías renovables y la aparición de nuevas fuentes de energía. Respecto a los combustibles, el carbón y el petróleo están dejando paso a nuevos combustibles, más ecológicos como los biocombustibles o el hidrógeno cuya característica principal es que producen pocas emisiones contaminantes. Aunque el hidrógeno está considerado un vector energético, es decir, no está libre en la naturaleza y es necesario producirlo en algún punto para luego consumirlo en otro, el estudio de su producción a partir de energía renovable está abriendo nuevos campos de investigación y podría permitir en un futuro usar el hidrógeno como combustible. Las emisiones que produce la combustión de hidrógeno se reducen a vapor de agua y, en algunas ocasiones  $\text{NO}_x$ ,

y es tal su eficiencia como combustible que en la actualidad tiene múltiples usos y es empleado desde por particulares hasta por grandes empresas. Cabe destacar su uso como combustible en aviones ya que recientemente se ha desarrollado un avión no tripulado capaz de volar durante 4 días sin repostar impulsado únicamente por hidrógeno.

Además, la World Meteorological Organization(WMO) y la United Nations Environment Programme (UNEP) han creado el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPPC), donde destacan al hidrógeno y a las pilas de combustible como factores clave para controlar las emisiones de gases de efecto invernadero.

Visto el prometedor futuro del hidrógeno se hace necesario un estudio de su cinética química. Este proyecto tiene como objetivo obtener una expresión sencilla para el cálculo de la velocidad de propagación de una llama de premezcla plana en la combustión del hidrógeno-aire en condiciones de dosado rico. Los resultados que se obtengan en el desarrollo de este proyecto pueden ayudar a simplificar notablemente los cálculos necesarios para los estudios en este campo.

Para la realización de este proyecto se han empleado diversos programas informáticos que han permitido la realización de los cálculos necesarios para el estudio de los diferentes mecanismos.

El programa de combustión COSILAB (COmbustion SIMulation LABoratory) ha permitido resolver las ecuaciones de Navier-Stokes para los distintos mecanismos que se detallarán a lo largo de la memoria.

Los resultados obtenidos con COSILAB, como los valores de la concentraciones molares de las especies en función de la posición de la llama entre otros, se han exportado a un archivo de texto para poder tratarlos con el programa MATLAB (MAThematic LABoratory) y realizar las gráficas que se incluyen en el proyecto.

Para la obtención de los valores correspondientes al mecanismo reducido ha sido necesario realizar una programación en el programa FORTRAN que posteriormente se exportó como un archivo .dll para ser tratado por COSILAB.

### 1.1.1 Llamas de Difusión y de premezcla

Según el mezclado inicial o no de combustible y comburente se distinguen dos tipos de llamas, las de difusión y las de premezcla.

Las llamas de difusión tienen lugar cuando las fuentes de combustible y oxidante están físicamente separadas, la energía liberada está limitada por el proceso de mezclado. La zona de reacción se encuentra entre el aire y el combustible. No se puede definir una velocidad de llama como en el caso de las llamas de premezcla y no pueden considerarse unidimensionales. La cinética química juega un papel secundario en el comportamiento de las llamas de difusión siendo el transporte el que controla las reacciones. La combustión es menos eficiente porque la mezcla de los reactantes está controlada por procesos de difusión más lentos que puede originar productos inquemados como hollín en la combustión de hidrocarburos [1].

En las llamas de premezcla, los reactantes se encuentran mezclados antes del comienzo de la combustión. La cantidad de combustible disponible en la mezcla se define con el dosado  $\phi$

$$\phi = \frac{\left( \frac{m_f}{m_{O_2}} \right)}{\left( \frac{m_f}{m_{O_2}} \right)_{est}} \quad (1.1)$$

donde  $\left( \frac{m_f}{m_{O_2}} \right)_{est}$  es la cantidad estequiométrica de oxidante necesaria para quemar completamente todo el combustible disponible. Si el dosado es igual a uno, entonces decimos que el dosado es estequiométrico. Las llamas de premezcla sólo tienen lugar para unas relaciones combustible-oxidante determinadas. Los límites inferior y superior de inflamabilidad marcan los valores de dosado válidos para que se produzca la combustión. Por debajo del límite inferior de inflamabilidad y por encima del límite superior no se produce combustión.

La velocidad laminar de las llamas de premezcla se define como la velocidad de avance de los gases frescos hacia la llama. Depende del tipo de combustible, de la

cantidad de reactantes en la mezcla, de la temperatura inicial y presión de los reactantes. Las llamas laminares de premezcla tienen un valor único de velocidad de quemado para una mezcla dada de combustible-oxidante. Las llamas de hidrógeno tienen los valores más altos de velocidad de llama y los límites de inflamabilidad más grandes. Las velocidades de avance de llama son máximas para un dosado un poco mayor que el estequiométrico. La temperatura de llama es mayor cerca del dosado estequiométrico y menor cerca de los límites de inflamabilidad. Típicamente, una velocidad de llama alta se asocia con una temperatura de llama alta [1].

Experimentalmente, se pueden conseguir llamas de difusión y de premezcla con un mechero Bunsen regulando la entrada de aire (oxidante) a través del mismo. A lo largo del conducto del mechero circula el combustible. En la base del mechero se dispone de un orificio que permite la entrada de aire al interior, la cantidad de aire que entra se regula mediante una llave. En la figura 1.1 se muestran diferentes llamas que se pueden generar con un mechero Bunsen y el combustible metano. La llama situada más a la izquierda es una llama de difusión, en ese caso el orificio que permite la entrada de aire para premezclarse con el combustible se encuentra totalmente cerrada. En la combustión de hidrocarburos, la llama es muy luminosa y amarillenta debido a la radiación térmica de las partículas de hollín que se producen en las llamas de difusión. En la llama de la derecha, la premezcla de los reactantes es total, la estequiometría es la unidad. Es una llama de premezcla y su color azulado es debido a especies intermedias con carbono en su estructura, si el combustible fuera hidrógeno, la llama sería prácticamente invisible. Las llamas situadas en el centro de la figura son mitad premezcla mitad difusión. En el caso de la segunda llama, el orificio permite la entrada de menor aire que la tercera. A pesar de tener combustible premezclado con aire, la cantidad del oxidante es tan pequeña que en la base del mechero se produce una llama de premezcla pero en la parte superior de la llama, el color amarillento demuestra que allí no queda oxidante premezclado y el combustible continúa creando la llama por difusión con el aire de los alrededores de la llama.

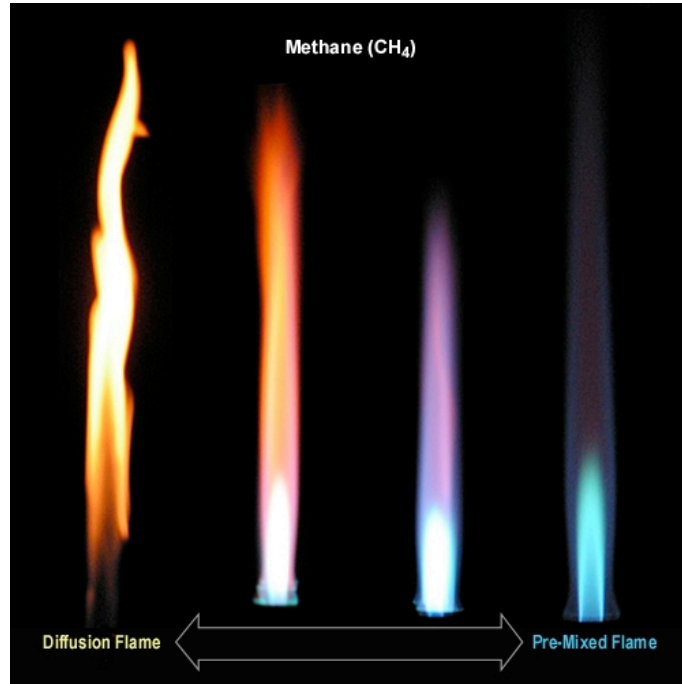


Figura 1.1

Evolución llamas de difusión y de premezcla creadas mediante un mechero bunsen

## 1.1.2 Modelo de Mikhelson y Zeldovich

El modelo de Mikhelson establece que el espesor de una llama laminar de premezcla se puede obtener mediante la ecuación (1.2):

$$\delta = \sqrt{\frac{D_T}{\dot{m}/\rho_o}} = \sqrt{D_T t_Q} \quad (1.2)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la llama,  $D_T$  es la difusividad térmica  $D_T = \frac{\lambda_o}{(\rho_o c_p)}$  y  $t_Q = \left(\dot{m}/\rho_o\right)^{-1}$  es el tiempo químico característico de la reacción química global.

La idea principal del modelo de Mikhelson es que la llama se auto-sustenta, el calor liberado en la zona de la reacción química se transporta aguas arriba por conducción, precalentando los gases fríos de los reactantes y haciendo que la velocidad de reacción química sea apreciable.

La velocidad de llama también se puede calcular mediante este modelo y tiene la forma

$$u_o = \sqrt{\frac{D_T}{t_Q}} \quad (1.3)$$

cuanto mayor sea el término de difusión, es decir, cuanto más efectiva sea la conducción de calor y más rápida sea la química, entonces más rápido será el avance de la llama. La ecuación (1.3) también se puede escribir relacionando el espesor de la llama con la velocidad:

$$u_o = \frac{D_T}{\delta} \quad (1.4)$$

Más tarde, Zeldovich mejoró el modelo de Mikhelson y estableció que en realidad las reacciones químicas se producen en una zona delgada cerca de la zona más caliente de espesor  $\delta^*$  llamada zona reactivo-difusiva. Su espesor se calcula según la ecuación 1.5

$$\delta^* = \frac{\delta}{\beta_Z} \quad (1.5)$$

$\beta_Z$  es el llamado número de Zeldovich y representa la energía de activación adimensional de las reacciones. Suele tener valores altos, entre 8 y 10 en la combustión del hidrógeno.

$$\beta_Z = \frac{E}{R^0 T_\infty} \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty} \quad (1.6)$$

La llama presenta entonces una estructura delimitada por dos zonas, la primera de ellas de espesor  $\delta$  fue denominada por Zeldovich zona convectivo-difusiva donde la temperatura es demasiado baja para que se produzcan las reacciones y, por tanto, tan sólo se produce transferencia del calor. En la zona reactivo-difusiva, de espesor  $\delta^*$ , es donde tienen lugar las reacciones químicas. El calor de las reacciones se traslada hacia la zona convectivo-difusiva y se emplea en elevar la temperatura de las especies hasta la temperatura de ignición. Notar que la zona reactivo-difusiva, de espesor  $\delta^*$ , es mucho más pequeña que la zona convectivo-difusiva, en concreto, para el hidrógeno  $\delta^*$  es entre la octava y la décima parte de  $\delta$  [4].



### 1.1.3 Objetivo del Proyecto

El objetivo que se plantea en este proyecto es reducir la cinética química de una llama de premezcla adiabática, estacionaria y unidimensional.

Para ello, se tiene una llama laminar plana moviéndose a velocidad constante. No existe transferencia de calor por lo que la llama no se encuentra rodeada de paredes que pudieran llevarse parte del calor desprendido. La llama se mueve en una única dirección y a una velocidad determinada que dependerá del dosado de la mezcla. En la figura 1.2 se ilustra el problema a resolver.

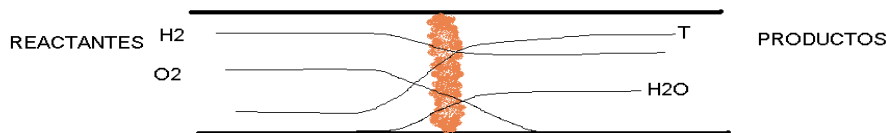
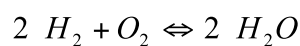


Figura 1.2

Para analizar la estructura de la llama el sistema de coordenadas se sitúa sobre la misma. De ésta forma son los reactantes los que se mueven hacia la llama a la velocidad de quemado que también llamaremos velocidad de avance de la llama o velocidad de propagación de la llama.

## 1.2 Reacciones elementales en la combustión $H_2$ -Aire

La combustión del hidrógeno se representa por la siguiente reacción global:



En realidad, esta reacción no ocurre nunca porque resulta muy improbable que dos moléculas de hidrógeno y oxígeno molecular se encuentren en el espacio y choquen con la suficiente energía para formar una molécula de agua. En su lugar, la combustión del hidrógeno se produce por la consecución de una serie de reacciones

elementales. A medida que se van produciendo las reacciones, se van creando productos intermedios que son necesarios para obtener el producto final.

La combustión del hidrógeno es la que tiene menor número de reacciones elementales involucradas y se podría pensar que por ésta razón se trata de las más fácilmente resolubles, sin embargo, muchos autores la consideran de las más complicadas [2].

Para el estudio de la cinética química del hidrógeno existen muchos mecanismos como el de Warnatz, el GRI-MECH [6] o el de Curran (mecanismo mejorado del anterior). En este proyecto se emplea el mecanismo de San Diego como punto de partida, el cual fué comprobado y proporciona buenos resultados [7].

El mecanismo consta de 21 reacciones elementales que se encuentran detalladas en el apéndice A junto con sus correspondientes constantes necesarias para realizar el cálculo de la ecuación de Arrhenius para la reacción directa. Las constantes para la reacción inversa no se incluyen porque se pueden calcular fácilmente con la suposición de equilibrio químico [1].

La fórmula para el cálculo de la constante de Arrhenius también se encuentra detallado en el apéndice A. Las reacciones 10 y 16 son muy dependientes de la presión a la que se produce la combustión y por ello tienen dos valores, uno para baja presión y otro para alta presión. Una vez introducidos estos datos, el código comercial que emplearemos se encargará de calcular el valor correcto de la constante para presión a la que transcurra la combustión.

## 1.3 Mecanismos cortos para la combustión del hidrógeno

La combustión es un proceso físico químico muy complejo, se trata de un problema en tres dimensiones y con muchas especies involucradas. Los modelos son necesarios porque permiten simplificar un problema de combustión dado

permitiendo un análisis numérico y teórico más sencillo. Los mecanismos reducidos y cortos de los que se habla en este proyecto representan estos modelos.

Los primeros investigadores describían los procesos de combustión como una única reacción global en la cual los reactantes interaccionaban para dar lugar a los productos. Los mecanismos detallados con sus reacciones elementales se desarrollaron para facilitar el análisis a los investigadores. Aún así, en algunas ocasiones eran necesarias aproximaciones a la cinética de un paso para poder realizar un análisis teórico. A comienzos de los 70 aparecieron las computadoras que permitían realizar grandes cálculos con los mecanismos detallados, pero incluso hoy en día que se tienen unos ordenadores más potentes, en algunos casos los cálculos son demasiado complicados y es necesario aproximar a una cinética química de un paso.

El primer mecanismo se publicó a mediados de los 80 para llamas de metano premezcladas y no premezcladas, y, poco después, se utilizó en el análisis numérico y asintótico.

Estudios previos realizados en la zona pobre demuestran que el mecanismo detallado puede reducirse a un mecanismo de un único paso [5]. Para cualquier valor del dosado existe un estudio [2] que propone un mecanismo de 2 pasos con muy buena aproximación al mecanismo detallado. El presente proyecto tratará de proponer un mecanismo reducido de un paso en la zona rica para mezclas cercanas al límite de inflamabilidad.

## 1.4 Ecuaciones de Navier-Stokes para un flujo reactivo

Para poder aplicar las ecuaciones de Navier-Stokes en un sistema cualquiera es necesario que todas las partículas se encuentren en equilibrio termodinámico local. Si tomamos las longitudes ( $L$ ) y tiempos característicos ( $T$ ) con valores mucho

mayores que el camino libre medio ( $\lambda$ ) y que el tiempo  $\tau$  entre colisiones elásticas de las moléculas se podrán emplear las ecuaciones de Navier-Stokes sin problemas [4].

Para comprobar si los modelos propuestos a lo largo del proyecto son válidos es necesario calcular las fracciones másicas de todas las especies, la temperatura y el flujo másico. Ésta última variable es directamente proporcional a la velocidad de propagación de la llama  $v_l$  de forma  $\dot{M} = \rho v_l$ . Para determinar todas las variables se han de complementar las ecuaciones de conservación de la cantidad de movimiento y de la energía con las ecuaciones de conservación de cada una de las especies.

### 1.4.1 Ecuaciones generales

Las ecuaciones de Navier-Stokes para mezclas reactivas ofrecen la formulación necesaria para analizar el problema.

➤ Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0 \quad (1.1)$$

➤ Ecuación de cantidad de movimiento:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla (\rho \bar{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \bar{f}_m \quad (1.2)$$

➤ Ecuación de la energía:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla h - \frac{\partial P}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla P = -\nabla \cdot \bar{q} + \phi_v + Q_v \quad (1.3)$$

donde  $\phi_v$  es la disipación viscosa,  $Q_v$  el término de radiación y  $\bar{q}$  es el calor por conducción. En la ecuación (1.4) se define el transporte de calor mediante la ley de Fourier.

$$\bar{q} = -\lambda \nabla T + \rho \sum_{j=1}^M h_j Y_j \bar{V}_j + R^0 T \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left( \frac{X_j D_{T,i}}{W_i D_{ij}} \right) (\bar{V}_i - \bar{V}_j) \quad (1.4)$$

$\lambda$  es la conductividad térmica. El primer término representa el transporte de calor por gradientes de temperatura, el segundo es el transporte difusivo de especies químicas cuando tienen distinta entalpía porque,  $\sum_{j=1}^M Y_j \bar{V}_j = 0$ . El último término de la ecuación (1.4) es el efecto Dufour que está asociado al transporte difusivo de las especies y es despreciable en todas las aplicaciones de interés, por lo que se suele emplear la ley de Fourier generalizada

$$\bar{q} = -\lambda \nabla T + \rho \sum_{j=1}^M h_j Y_j \bar{V}_j \quad (1.5)$$

➤ Ecuación de conservación de las especies:

Se define para un volumen de control fijo y representa la masa contenida en el volumen de control definido, la cual es igual al flujo convectivo a través de las paredes del volumen de control más la reacción química que se produce en el interior.

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{V_0} \rho_i dV \right] = - \int_{\Sigma_0} \rho_i \bar{v}_i \bar{n} d\sigma + \int_{V_0} \dot{m}_i dV \quad (1.6)$$

la densidad de cada una de las especies  $\rho_i$  se calcula como  $\rho_i = \rho Y_i$ . La velocidad media de las partículas de la especie  $i$ ,  $\bar{v}_i = \bar{v} + \bar{V}_i$ , se calcula con la velocidad media a la que se mueve el fluido  $\bar{v}$  y la velocidad de difusión de la especie  $i$ ,  $\bar{V}_i$ . Se cumple que  $\sum_{i=1}^M Y_i \bar{V}_i = 0$ . Estas velocidades de difusión de las partículas aparecen porque no se cumple estrictamente el equilibrio termodinámico que habíamos definido al principio.

En lo que sigue,  $\dot{m}_i$  representará la masa de especie  $i$  que se produce por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

Aplicando el teorema de Gauss a la ecuación (1.6) e imponiendo que sea válida para todo el volumen de control, se define la ecuación de conservación de las especies

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho \bar{v} \nabla Y_i + \nabla (\rho Y_i \bar{V}_i) = \dot{m}_i \quad (1.7)$$

Para el cálculo de la velocidad de difusión de cada especie  $\bar{V}_i$  se hace uso de la ecuación (1.8) que representa el movimiento difusivo de las especies químicas. Las velocidades de difusión se determinan de manera implícita de la ecuación para el movimiento difusivo de las especies químicas (1.8),  $M$  es el número total de especies presentes en la combustión.

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^M \left( \frac{X_i X_j}{D_{i,j}} \right) (\bar{V}_i - \bar{V}_j) + \sum_{j=1}^M \left[ \left( \frac{X_i X_j}{\rho D_{i,j}} \right) \left( \frac{D_{T,j}}{Y_j} - \frac{D_{T,i}}{Y_i} \right) \right] \left( \frac{\nabla T}{T} \right) + (Y_i - X_i) \frac{\nabla p}{p} + \frac{\rho}{p} \sum_{j=1}^M Y_i Y_j (\bar{f}_i - \bar{f}_j), \quad i = 1, \dots, M \quad (1.8)$$

## 1.4.2 Hipótesis y simplificaciones habituales en mezclas reactivas

A continuación se expondrán las simplificaciones a las que se suele llegar para resolver los flujos reactivos (combustión) y, en especial las llamas de premezcla.

- Se supone régimen estacionario.

La llama se mueve a lo largo de una distancia infinita y no se ve alterada por las variaciones del tiempo.  $\frac{\partial}{\partial t} = 0$

- Es unidimensional.

- La mezcla de gas es ideal

- La presión es uniforme.  $\nabla p = 0$

$\left( M = \frac{v_{avance}}{v_{sonido,aire}} \right)$  representa el número de Mach, para valores del

mismo mucho menores que la unidad las variaciones de presión son despreciables. La velocidad del sonido en el aire es igual a 340 m/s y la máxima velocidad de la llama es de orden de 50cm/s para

hidrocarburos y 200cm/s para  $H_2$  así que el número de Mach es aproximadamente 0,006 , por lo que la difusión causada por los gradientes de presión es despreciable.

- Todas las especies difunden en el  $N_2$  y sólo en él de forma que se pueda aplicar la ley de Fick a la mezcla. Esta suposición, habitual en los cálculos de llamas premezcladas hace años, no se aplica a los complicados códigos comerciales (COSILAB) hoy día, donde se resuelve el transporte de forma detallada.
- Se desprecia el efecto de la disipación viscosa y la transferencia de calor por radiación.
- Las fuerzas másicas son despreciables.  
La única fuerza que afecta a las partículas es la de la gravedad y toma el mismo valor para todas las especies ( $\overline{f_i} = \overline{f_j}$ ), por lo que se anula el efecto de las fuerzas másicas.
- Simplificación del transporte difusivo

En la ecuación (1.8), el término  $(Y_i - X_i) \frac{\nabla p}{p}$  es el efecto de la barodifusión y es despreciable en la mayoría de aplicaciones prácticas. El último término,  $\frac{\rho}{p} \sum_{j=1}^M Y_i Y_j (\overline{f_i} - \overline{f_j})$ , es la difusión debida a las fuerzas másicas y como hemos supuesto que las fuerzas másicas son despreciables, se anula. El segundo término,  $\sum_{j=1}^M \left[ \left( \frac{X_i X_j}{\rho D_{i,j}} \right) \left( \frac{D_{T,j}}{Y_j} - \frac{D_{T,i}}{Y_i} \right) \right] \left( \frac{\nabla T}{T} \right)$ , es la termodifusión y puede despreciarse en muchos casos. En ausencia de barodifusión, termodifusión y efecto de fuerzas másicas, la ecuación (1.8) se reduce a la ecuación de Stefan-Maxwell

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^M \left( \frac{X_i X_j}{D_{i,j}} \right) (\overline{V_i} - \overline{V_j}) \quad (1.9)$$

donde  $D_{i,j}$  es el cociente de difusión binario entre las especies  $i$  y  $j$ .

Para una mezcla binaria la solución de la ecuación (1.9) se reduce a las soluciones

$$Y_1 \bar{V}_1 = -D_{1,2} \nabla Y_1 \quad (1.10)$$

$$Y_2 \bar{V}_2 = -D_{2,1} \nabla Y_2 \quad (1.11)$$

$D_{1,2}$  es el coeficiente de difusión de la especie 1 en 2. Las ecuaciones (1.10) y (1.11) representan la ley de Fick del transporte difusivo que dice que la velocidad de difusión de una especie es proporcional al gradiente de concentración de la misma.

Para mezclas multicomponentes, el cálculo de la velocidad de difusión para cada una de las especies presentes se vuelve muy complicado. Las concentraciones de las especies presentes son muy diferentes, siendo muy pequeñas para los radicales y más grandes para las especies principales. Se puede suponer que todas las especies difunden en la especie mayoritaria de la mezcla, despreciándose la difusión en el resto de especies. La especie mayoritaria de nuestra mezcla es el  $N_2$ , el cual está presente en todo el proceso de combustión a pesar de que no se mencionará en el proyecto al no afectar directamente al desarrollo de la combustión. Por lo tanto, la ley de Fick para nuestra mezcla tiene la forma

$$Y_i \bar{V}_i = -D_i \nabla Y_i \quad (1.12)$$

con  $D_i$  el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en el  $N_2$ . La velocidad de difusión del  $N_2$  no se puede calcular con la ecuación (1.12), sino que se obtiene de imponer la

ecuación 
$$\sum_{i=1}^M Y_i \bar{V}_i = 0 .$$

### 1.4.3 Ecuaciones Finales

Las ecuaciones que gobiernan las estructura de nuestra llama se muestran a continuación:



$$\bar{\rho v} = cte \quad (1.13)$$

$$c_p \bar{\rho v} \frac{dT}{dx} - \frac{dT}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \sum_{i=1}^M \bar{\rho Y_i V_i} c_{p_i} \frac{dT}{dx} + \sum_{i=1}^M h_i \bar{\omega_i} W_i = 0 \quad (1.14)$$

$$\bar{\rho v} \frac{dY_i}{dx} + \frac{d}{dx} (\bar{\rho Y_i V_i}) = + \dot{m}_i \quad (1.15)$$

En estas ecuaciones,  $\lambda$  es la conductividad térmica de la mezcla;  $W_i$  denota el peso molecular de la especie  $i$ ;  $c_p$  es el calor específico a presión constante de la mezcla de gases;  $c_{p_i}$  es el calor específico a presión constante de la especie  $i$ ;  $\dot{\omega_i}$  es el ritmo de producción en moles de la especie  $i$  por unidad de volumen y tiempo; y  $V_i$  es la velocidad de difusión de la especie  $i$ .

La expresión (1.13) proviene de la ecuación de continuidad y es lo mismo que decir que el caudal másico se conserva. La ecuación de la cantidad de movimiento no es necesaria para resolver este problema ya que al tratarse de un problema a presión uniforme, no es necesario calcular las variaciones de presión. La ecuación de la energía está representada en la expresión (1.14).

La ecuación de conservación de las especies toma la forma de (1.15) tras aplicar las simplificaciones iniciales. El primer término corresponde al transporte de la especie  $i$  por convección y el segundo por difusión. La cantidad de masa que se produce por unidad de tiempo y de volumen es igual al ritmo de creación de la especie  $i$  por su peso molecular,  $\dot{m}_i = \dot{\omega_i} W_i$ . Así, (1.15) puede escribirse también como

$$\bar{\rho v} \cdot \frac{dY_i}{dx} + \frac{d}{dx} (\bar{\rho Y_i V_i}) = + \dot{\omega_i} W_i \quad (1.16)$$

Esta última ecuación será muy importante cuando hablemos del estado estacionario de las especies presentes en el proceso de la combustión.

### 1.4.4 Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno para las ecuaciones diferenciales se aplican para  $x = -\infty$  y  $x = +\infty$ . Para la corriente de reactantes son:

$$T(-\infty) = T_u \quad (1.17)$$

$$Y_k(-\infty) = \varepsilon_i(\phi) \quad (1.18)$$

donde  $T_u$  es la temperatura de la corriente de reactantes fría, cuyo valor será 300K y  $\varepsilon_i(\phi)$  es la fracción másica conocida de la especie  $i$ , la cual depende del valor del dosado.

Para la corriente caliente las condiciones son:

$$\frac{dT}{dx}(+\infty) = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{dY_i}{dx}(+\infty) = 0 \quad (1.20)$$

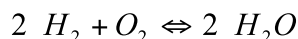
Las condiciones (1.19) y (1.20) implican que las propiedades son uniformes.

# Capítulo 2

## MECANISMO DETALLADO Y MECANISMO CORTO

### 2.1 Mecanismo Detallado

Como se comentó en el capítulo 1, la reacción global de la combustión del hidrógeno es de la forma,



pero esta reacción nunca ocurre en la realidad y, para estudiar el fenómeno de la combustión se hace uso de los mecanismos cinéticos, los cuales están formados por decenas de reacciones elementales (es el caso de la combustión de hidrógeno), centenas (metano) e incluso miles (gasolina) que permiten que los reactivos se conviertan en los productos tal y como establece la reacción global.

De entre todos los mecanismos disponibles para la combustión del hidrógeno emplearemos el mecanismo de San Diego. Las 21 reacciones de éste mecanismo se encuentran detalladas en el apéndice A junto con sus correspondientes constantes para el cálculo de la ecuación de Arrhenius de las reacciones directas. Para el estudio teórico del comportamiento de la llama de hidrógeno se emplea el código comercial COSILAB, en el que se introducen las 21 reacciones elementales consideradas con sus constantes. Tan sólo se introducen las constantes correspondientes a la reacción directa porque COSILAB calcula la constante de la reacción inversa aplicando equilibrio químico.

Por tanto, se introducen las 21 reacciones elementales del mecanismo de San Diego en COSILAB junto con las condiciones de contorno, presión uniforme de 1atm y temperatura de los gases frescos igual a 300K. Los datos de salida que proporciona COSILAB son, entre otros, las concentraciones molares y másicas, los ritmos de producción de todas las reacciones elementales del mecanismo, los ritmos de producción de todas las especies presentes, la temperatura y la velocidad de llama.

En la figura 2.1 se muestra la velocidad de llama para el mecanismo de San Diego de 21 pasos en dos situaciones. En línea continua se representa el mecanismo teniendo en cuenta el efecto de la difusión térmica y en línea discontinua el mismo mecanismo despreciando su efecto.

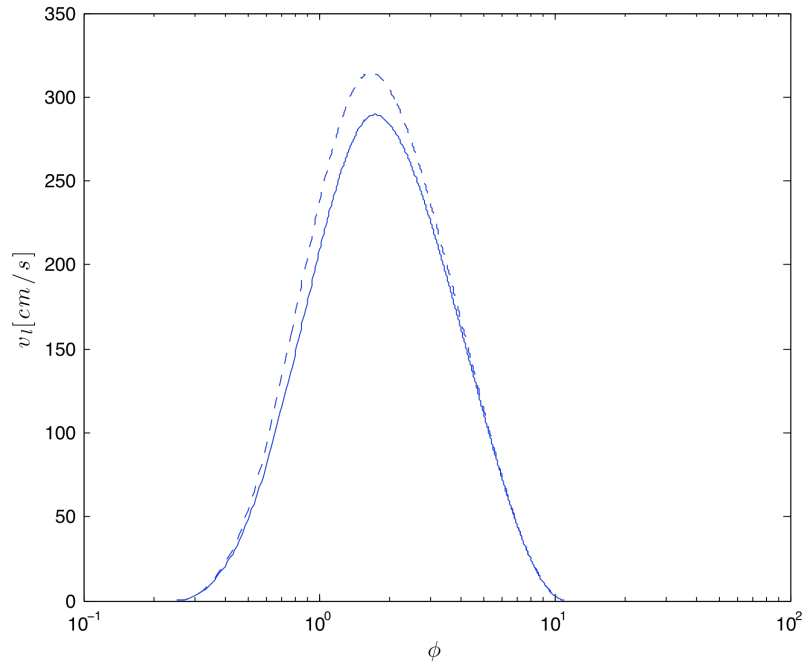


FIGURA 2.1

Velocidades de llama en función del dosado para los mecanismos detallados considerando difusión térmica (línea continua) y despreciándola (línea discontinua).

En la figura 2.1 se observa que para dosados próximos al estequiométrico, la velocidad de llama alcanzada en el caso en que se desprecia la difusión térmica es mayor que cuando se considera su efecto. La diferencia apreciada es aproximadamente del 8%. Cerca de los límites de inflamabilidad, tanto en la zona rica como en la zona pobre, los valores de las velocidades de llama se aproximan, siendo más cercanos para dosados altos. Las velocidades de llama en la zona rica son muy similares y apenas se aprecia diferencia entre las dos líneas representadas.

En el capítulo 1 se comentó que el movimiento difusivo de las especies químicas estaba inducido por gradientes de concentración, temperatura y presión, así como por diferencias en las fuerzas másicas y su valor se puede calcular empleando la ecuación (1.14). Para resolver esta ecuación se despreciaron los efectos de la barodifusión, por tratarse de un proceso a presión constante, de las fuerzas másicas, por no existir, y la termodifusión, porque se desprecia en la mayoría de los procesos. Así, la ecuación (1.14) de la difusión de las especies químicas quedaba reducida a la

ecuación de Stefan-Maxwell (1.15). La expresión para la termodifusión de la ecuación (1.14) se muestra en la ecuación (2.1)

$$\sum_{j=1}^M \left[ \left( \frac{X_i X_j}{\rho D_{i,j}} \right) \left( \frac{D_{T,j}}{Y_j} - \frac{D_{T,i}}{Y_i} \right) \right] \left( \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (2.1)$$

en este término está incluido el efecto de la difusión térmica,  $\left( \frac{\nabla T}{T} \right)$ . La temperatura influye en el valor de la difusión térmica. Por lo tanto, a bajas temperaturas, la difusión térmica es despreciable y el término (2.1) se puede eliminar de la ecuación (1.14). En la figura 2.1 se puede ver claramente la consecuencia de despreciar la difusión térmica en todo el rango de dosados empleados en los cálculos.

En las zonas rica y pobre las temperaturas son bajas y por lo tanto la difusión térmica tiene un valor despreciable. Las velocidades de avance de llama en estas zonas cercanas a los límites de inflamabilidad son muy similares. Pero en el resto de dosados, la temperatura es más elevada y no se puede despreciar el efecto que de la termodifusión en el movimiento difusivo de las especies (1.14). Al despreciar la difusión térmica se comete un error en el cálculo de la velocidad de difusión de las especies que se traslada a la velocidad de llama.

Por lo tanto, las velocidades de llama calculadas en las zonas rica y pobre son aproximadamente las mismas tanto si se considera el efecto de la difusión térmica como si se desprecia debido a la que la temperatura allí es relativamente baja. Por lo que un estudio de estas zonas despreciando el efecto de la difusión térmica facilita notablemente las ecuaciones a resolver. Así se van a realizar los cálculos en este proyecto, despreciando el efecto de la difusión térmica para simplificar las ecuaciones. De ahora en adelante, todos los cálculos y simulaciones que se realicen se realizarán despreciando la difusión térmica.

Los cálculos empleando el código comercial COSILAB para una llama adiabática plana de premezcla se muestran organizados en gráficos en el apéndice B. Para el

caso del mecanismo detallado se incluyen 6 gráficos. En la fila superior, de izquierda a derecha, se tiene primero la gráfica que muestra la variación de la fracción molar de las especies principales y de la temperatura, en la segunda se muestra la variación de la concentración de las especies intermedias y en la tercera los ritmos de producción  $\dot{\omega}_i$  de las reacciones 1, 2, 3 y 10 medidos en mol/m<sup>3</sup>s. Para las 3 primeras reacciones, es decir la 1, 2 y 3, se representan los ritmos de las reacciones directas pero también de las inversas porque tienen unos valores significativos. La reacción 10b no se representa por tener un ritmo de producción despreciable comparado con el de las demás. En la fila inferior se muestran los ritmos de producción para el resto de reacciones. Para el resto de mecanismos se muestran tan sólo 4 gráficos ya que al reducir la química se eliminan reacciones.

Los resultados que muestran el apéndice B se han obtenido despreciando los efectos de la difusión térmica, que resultan irrelevantes en el análisis de la zona rica cerca del límite de extinción, y que corresponde con el trabajo de este proyecto.

A partir de los gráficos adjunto en el apéndice B para el mecanismo detallado, podemos comentar brevemente las principales características de las llamas de premezcla:

## I. ESPESOR DE LLAMA Y ZONA DE REACCIÓN

La zona de reacción es la zona de la llama donde tienen lugar las reacciones. En nuestros gráficos se puede conocer el espesor de llama visualizando el eje de ordenadas de la gráfica de las especies intermedias. Por ejemplo, en la figura 2.2 el espesor de la llama donde ocurren todas las reacciones va desde 0 hasta 1,5 aproximadamente que es donde se estabilizan la concentración de los radicales, por lo que el espesor de ésta llama para dosado unidad es de 1,5mm.

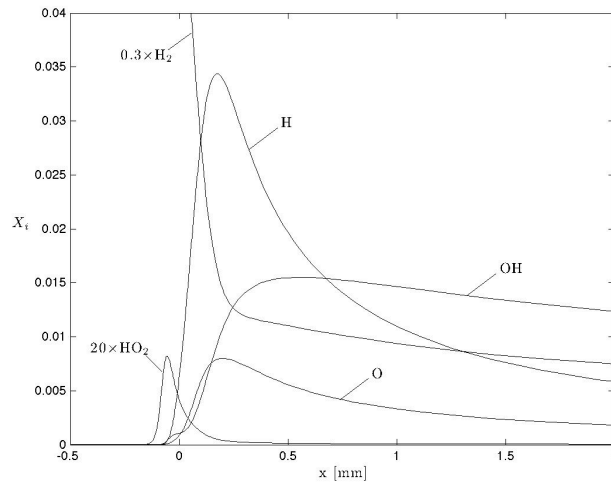


Figura 2.2  
Mecanismo detallado, dosado 1, Especies intermedias y  $H_2$

Según el modelo de Mikhelson-Zeldovich comentado en el capítulo 1, el espesor de la llama consta de 2 zonas, una reactivo-difusiva, en la cual se desarrollan las reacciones y una zona convectivo-difusiva, donde se produce un precalentamiento de los reactantes hasta una temperatura muy cercana a la de reacción. El calor que permite elevar la temperatura de los reactantes procede de la zona reactivo-difusiva que difunde aguas arriba. En el capítulo 1 se detallaron las fórmulas que relacionan el espesor de la llama con la difusividad térmica y caudal másico (ecuación 1.2) y con la velocidad de avance de llama (ecuación 1.4).

En la figura 2.3 se muestran las zonas de una llama de premezcla para dosado 10, mecanismo detallado.

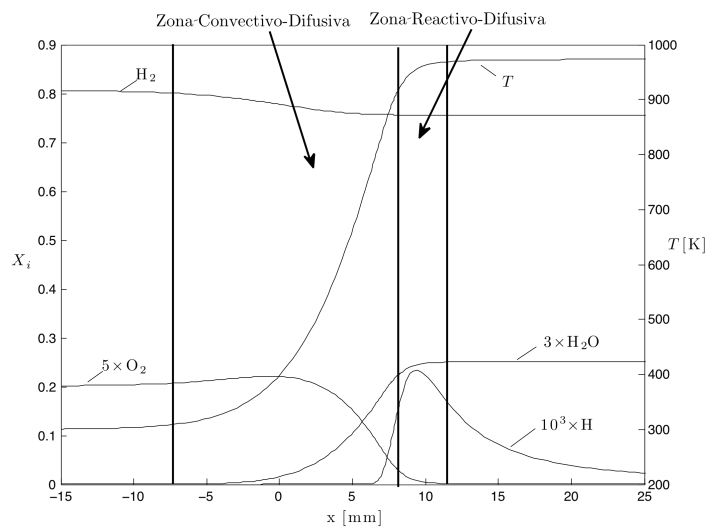


Figura 2.3  
Zonas en una llama de premezcla según el modelo de Mikhelson, dosado 10, mecanismo detallado



En la figura 2.3 se puede comprobar que la zona reactivo-difusiva coincide con el máximo en la concentración del radical hidrógeno porque en esa zona es donde se produce.

En los gráficos del apéndice B se comprueba que a medida que el dosado aumenta, el espesor de llama también debido a que es función de la temperatura adiabática. Para dosado unidad se alcanza el valor máximo de la temperatura adiabática de llama (ver figura 2.4) y disminuye a medida que se acerca a la zona rica. El ritmo de una reacción  $\dot{\omega}$ , es directamente proporcional a la temperatura (ver ecuación Arrhenius en el apéndice A) y, si el ritmo de reacción aumenta, entonces disminuye el tiempo químico. Según el modelo de Mikhelson (ecuación 1.2) el espesor es directamente proporcional al tiempo químico y si éste disminuye, entonces también lo hace el espesor.

En la figura 2.2 se muestra la temperatura adiabática de llama en función del dosado de la mezcla.

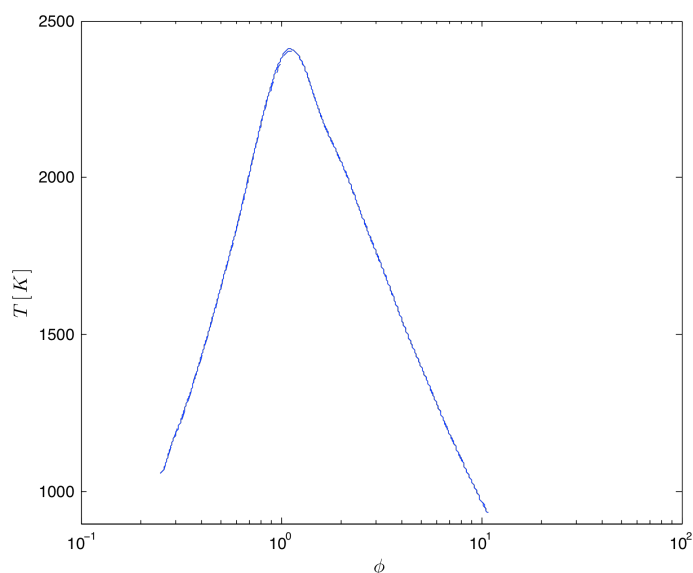


Figura 2.4

Temperatura adiabática de llama en función del dosado para mecanismo detallado con difusión térmica (línea continua) y despreciándola (línea discontinua)

Notar que en la figura 2.4 resulta muy difícil distinguir las dos líneas representadas, debido a que la temperatura no se ve alterada al despreciar o considerar la difusión térmica. La temperatura adiabática de llama se calcula igualando las entalpías de los reactantes y productos.

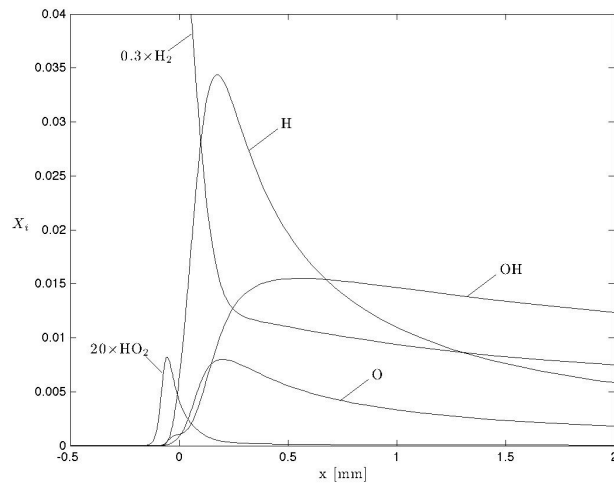


Figura 2.5  
Mecanismo detallado, dosado 1, Especies intermedias y  $H_2$

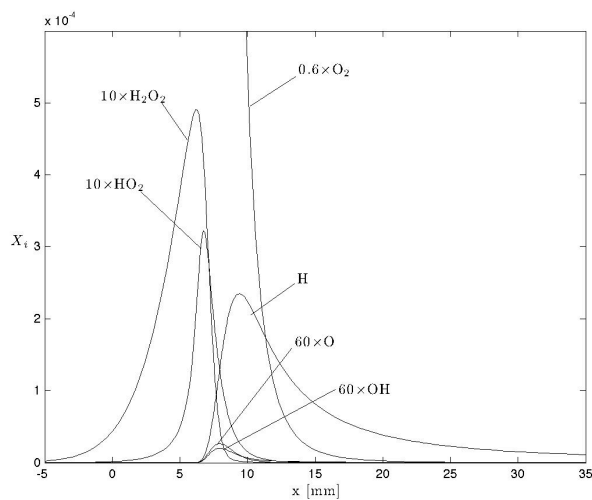


Figura 2.6  
Mecanismo detallado, dosado 10, Especies intermedias y  $O_2$

Comparando las figuras 2.5 y 2.6 se comprueba que el modelo de Mikhelson se cumple. Para dosado unidad, la temperatura adiabática de llama es mayor que en el caso de dosado 10 (ver figura 2.4), por lo que el ritmo de producción también es mayor, y el tiempo químico y el espesor de llama menores.

También se puede relacionar directamente el espesor de llama con la velocidad de quemado. Mediante la ecuación (1.4) y el gráfico de velocidad se puede predecir como será el espesor de llama para cada dosado.

## II. VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE LAS ESPECIES INTERMEDIAS

En la figura 2.5 se representa la concentración molar de las especies intermedias y de la especie principal  $H_2$  para dosado unidad. De ésta forma, se puede apreciar claramente cómo a medida que disminuye la concentración de  $H_2$ , aumenta la de  $H$ . Sin embargo, a dosados superiores al estequiométrico, el reactante que se consume totalmente pasa a ser el  $O_2$ , que es la especie que se representará.

En la figura 2.6 se muestra cómo la disminución en la concentración de  $O_2$  ocurre al mismo tiempo que el aumento de la concentración  $H$ .

## III. RITMOS DE REACCIÓN

Los ritmos de las reacciones 1, 2, 3 y 10 se encuentran representados en la gráfica de la esquina superior derecha para el mecanismo detallado. Se observa que los ritmos de producción de éstas reacciones elementales son mayores que los del resto, esto indica que se trata de unas de las reacciones principales del mecanismo ya que crean radicales permitiendo que después se produzcan el resto de reacciones. Las reacciones elementales 17f a 21f son las que se representan en la esquina inferior derecha y tienen los ritmos de reacción más bajos de todas, la mayor de ellas es la reacción 17f que tiene un ritmo de producción de 0.3 moles/ $m^3s$  para dosado 10 que comparado con los 50 moles/ $m^3s$  de la reacción 3f resulta un valor despreciable.

La especie  $H_2O_2$  sólo es importante a altas presiones, y deberá ser retenida en futuros estudios para la reducción de la química del hidrógeno. En este proyecto nos limitaremos a llamas a presiones atmosféricas y por tanto se podrá despreciar el efecto de la especie  $H_2O_2$ . Todas las reacciones que se encuentran representadas en el gráfico inferior derecho que contienen a la especie  $H_2O_2$ , debido a su bajo ritmo de producción, resultarán ser las primeras reacciones que se eliminarán del mecanismo detallado para conseguir reducirlo.

## IV. FENÓMENOS DE TRANSPORTE

En el gráfico de especies intermedias (gráfico superior central), el  $H_2O_2$  y  $HO_2$  son las primeras especies que aparecen para  $x = -5$  y  $x = 0$  para dosado 10. Pero la primera reacción que ocurre es la 17f que comienza para  $x$  cercano a 5 mm. ¿Cómo es posible que aparezcan estas dos especies en un punto en el que no se están produciendo reacciones? En realidad, estas dos especies se están creando aguas abajo de esa posición en concreto en la zona reactivo-difusiva según el modelo de Mikhelson-Zeldovich, pero debido a fenómenos de transporte por difusión, se mueven aguas arriba. La existencia de transporte de las especies químicas es debido a que no cumplen la hipótesis de estado estacionario, situación que se comentará más detalle en el capítulo 3.

La misma explicación tiene el caso que se expone a continuación. La primera reacción que tiene lugar a medida que avanza la llama es la 17f, mostrada en el gráfico inferior izquierdo. Esta reacción tiene la forma mostrada en la ecuación 2.2



Tiene sentido pensar que la primera reacción que sucederá será aquella en la que sólo participen los reactantes, ya que son la únicas especies disponibles para reaccionar. En realidad, la reacción 17f no es la primera que actúa cuando comienza el proceso de la combustión. Primero tienen lugar las reacciones que contienen a los

reactantes, se genera una gran cantidad de radical hidrógeno en la zona de mayor y temperatura que después por difusión se traslada aguas arriba y participa en las reacciones que producen  $HO_2$  [3].

## 2.2 Mecanismo corto

Con el objetivo de reducir el mecanismo para permita alcanzar una expresión más sencilla que describa la combustión del hidrógeno con la suficiente precisión, y basándonos en los estudios realizados para dosados pobres, en los siguientes apartados se va a proceder a la reducción del mecanismo detallado a un mecanismo corto de 7 pasos.

### 2.2.1 Mecanismo de 8 pasos

Para la obtención de un mecanismo corto se tienen en cuenta los gráficos hallados para el mecanismo detallado. A partir de ellos se seleccionan las reacciones con mayor ritmo de producción del mecanismo detallado de 21 pasos de San Diego (ver apéndice A). Con este análisis y basándonos en el estudio para la llama pobre seleccionamos las 7 reacciones de la tabla 2.1. En ella se incluyen las reacciones reversibles 1-3, la reacción irreversible de recombinación 10f y las tres reacciones irreversibles de consumo de  $HO_2$ , 11f, 12f y 15f.

| Número | Reacción                                       | A                                       | n             | E      |
|--------|--|---|---------------|--------|
| 1      | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$            | 3.520E+16                               | -0.70         | 71.4   |
| 2      | $H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$            | 5.060E+04                               | 2.67          | 26.3   |
| 3      | $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$         | 1.170E+09                               | 1.30          | 15.2   |
| 10f    | $H + O_2 + M^{(5)} \rightarrow HO_2 + M^{(5)}$ | $k_0$ 5.750E+19<br>$k_\infty$ 4.650E+12 | -1.40<br>0.44 | 0<br>0 |
| 11f    | $HO_2 + H \rightarrow 2 OH$                    | 7.080E+13                               | 0.00          | 1.23   |
| 12f    | $HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$               | 1.660E+13                               | 0.00          | 3.44   |
| 15f    | $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$             | 2.890E+13                               | 0.00          | -2.08  |

Tabla 2.1 Mecanismo de 7 pasos

Para obtener este mecanismo reducido se eliminan las reacciones que contienen la especie  $H_2O_2$ , es decir las reacciones 16, 17, 18, 19, 20, 21 por tener los ritmos de reacción más bajos de todas y aportar poco al conjunto de las reacciones. Recordamos que esto es así sólo a presiones atmosféricas y subatmosféricas y, aunque es una especie con muy poca importancia en el conjunto de las especies presentes en el mecanismo, tan sólo cobra importancia muy cerca del límite de extinción pero al tratarse de una zona muy pequeña despreciamos su efecto.

Las demás reacciones, es decir 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 14 se han eliminado porque sus ritmos de reacción son más pequeños que las seleccionadas para el mecanismo de 7 pasos, por lo que su aportación a la reacción global es menor. La reacción 13, aunque es comparable a la 12 se ha comprobado que tampoco influye en los cálculos predictivos de la velocidad de propagación de llama.

Notar que de las tres primeras reacciones de la tabla 2.1 se consideran tanto la reacción directa como inversa. Para las demás, es decir, la 10, 11, 12 y 15 tan sólo se han incluido las reacciones directas.

Se recuerda de nuevo al lector que los resultados obtenidos son despreciando el efecto de la difusión térmica, la cual tampoco se tendrá en cuenta en los cálculos siguientes.

Los cálculos de la velocidad obtenidos con este mecanismo de 7 pasos se muestran en la figura 2.7

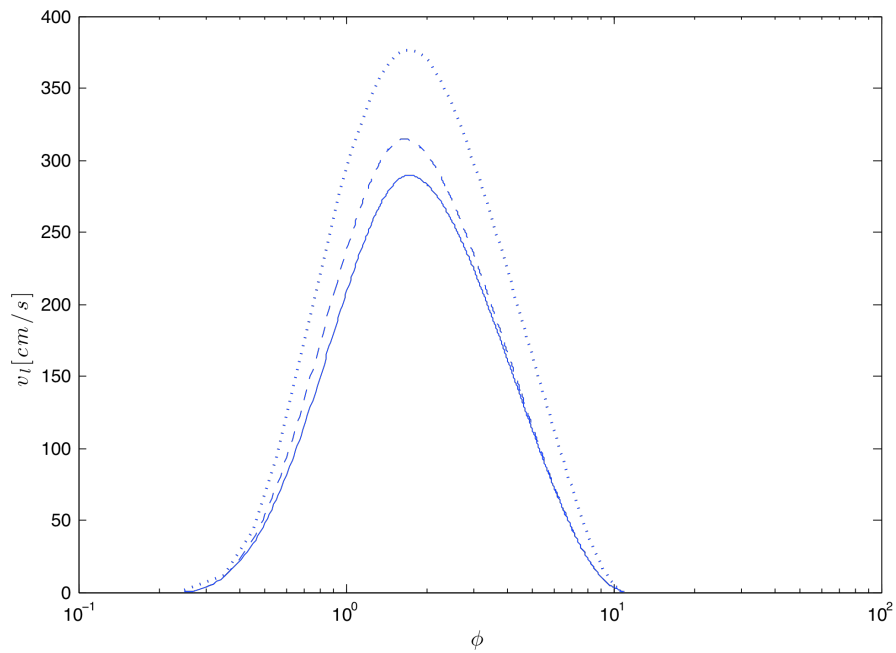


Figura 2.7

Velocidad de avance de llama para el mecanismo detallado (línea continua), para el mecanismo detallado sin difusión térmica (línea discontinua) y para el de 7 pasos (línea punteada) en función del dosado.

Parece que en este caso el error en el cálculo de la velocidad de propagación de llama es mayor en las zonas cercanas al límite de inflamabilidad. La velocidad de llama se aleja de los valores dados por el mecanismo detallado más en la zona rica que en la zona pobre, donde este mecanismo de 7 pasos se ha usado recientemente para reducir la química [5].

Al representar los resultados obtenidos con este mecanismo se observa claramente que no es válido, no sólo por los resultados de velocidad de llama mencionados antes, sino por los de las especies intermedias.

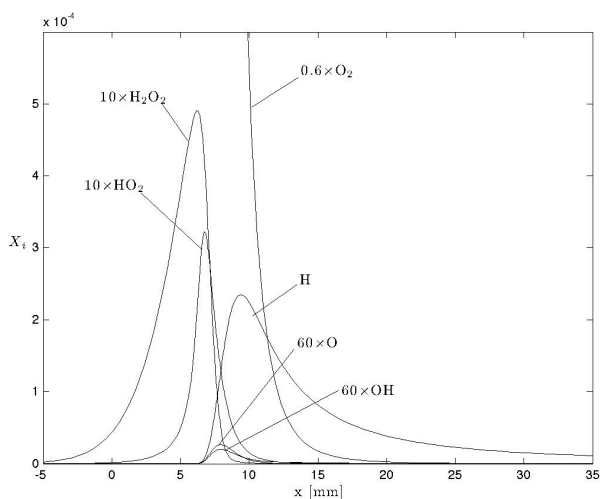


Figura 2.8

Fracción molar de las especies intermedias, mecanismo detallado, dosado 10

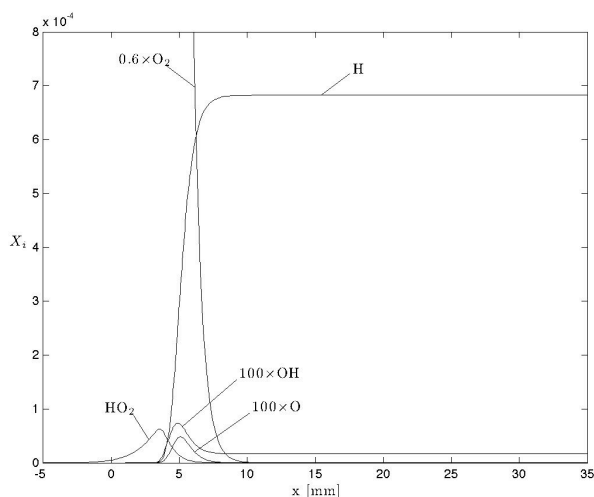


Figura 2.9

Fracción molar de las especies intermedias, mecanismo de 7 pasos, dosado 10

Para alcanzar un mecanismo reducido válido, los gráficos de especies principales e intermedias deben ser parecidos en forma y valores a los del mecanismo detallado. El gráfico de las especies intermedias mostrado en la figura 2.9 es muy diferente del que se obtuvo para el mecanismo detallado representado en la figura 2.8. La fracción molar de  $H$  es muy elevada y no se consume sino que su valor aumenta hasta que alcanza un valor constante. Además, los valores de la velocidad difieren mucho de los del mecanismo detallado. Por estas razones éste mecanismo de 7 pasos no puede ser válido.



El problema de este mecanismo de 7 pasos se puede solucionar incluyendo una ecuación que consuma los radicales hidrógeno, permitiendo de esta forma aproximar los perfiles a los del detallado. Las ecuaciones que se eliminaron para obtener el mecanismo de 7 pasos y que consumen H son las 5f, 6f y 8f, y se muestran más abajo



De estas 3 reacciones, la 5f es la que tiene un mayor ritmo de reacción con un valor de 1 mol/m<sup>3</sup>s frente a 0,09 y 0,005 para las 6f y 8f respectivamente, todos ellos a dosado 10.

Así, partiendo del mecanismo de 7 pasos anterior e incluyendo la reacción 5f, se tiene un mecanismo de 8 pasos mostrado en la tabla 2.2

| Número | Reacción                                       |            | A         | n     | E     |
|--------|--|------------|-----------|-------|-------|
| 1      | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$            |            | 3.520E+16 | -0.70 | 71.4  |
| 2      | $H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$            |            | 5.060E+04 | 2.67  | 26.3  |
| 3      | $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$         |            | 1.170E+09 | 1.30  | 15.2  |
| 5f     | $2 H + M^{(1)} \rightarrow H_2 + M^{(1)}$      |            | 1.300E+18 | -1.00 | 0     |
| 10f    | $H + O_2 + M^{(5)} \rightarrow HO_2 + M^{(5)}$ | $k_0$      | 5.750E+19 | -1.40 | 0     |
|        |  | $k_\infty$ | 4.650E+12 | 0.44  | 0     |
| 11f    | $HO_2 + H \rightarrow 2 OH$                    |            | 7.080E+13 | 0.00  | 1.23  |
| 12f    | $HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$               |            | 1.660E+13 | 0.00  | 3.44  |
| 15f    | $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$             |            | 2.890E+13 | 0.00  | -2.08 |

Tabla 2.2 Mecanismo de 8 pasos

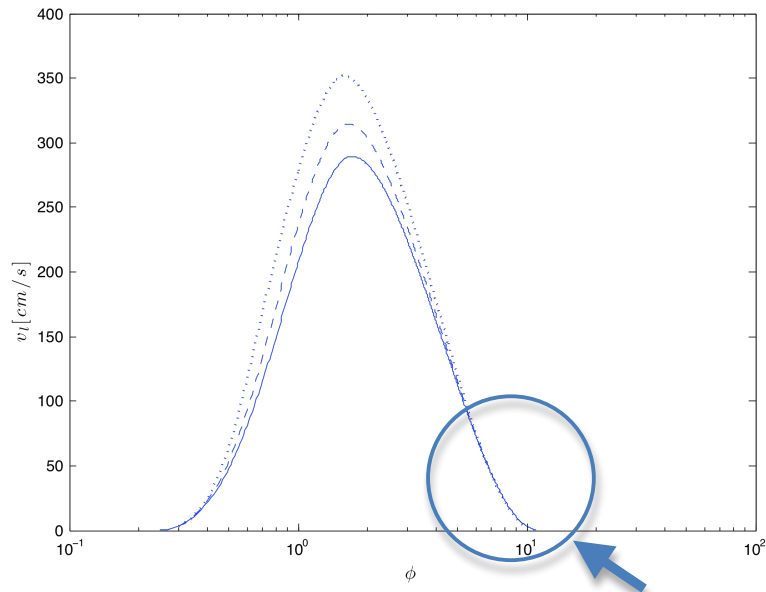


Figura 2.10

Velocidad del frente de llama para dosado detallado con difusión térmica (línea continua), dosado detallado sin difusión térmica (línea discontinua) y mecanismo de 8 pasos (línea punteada)

Con este nuevo mecanismo, los perfiles de la velocidad se acercan más a los del mecanismo detallado, sobretodo a dosados altos. En la figura 2.11 se muestra una ampliación de la velocidad de avance de llama para dosado rico, en ella se puede observar que los perfiles de velocidad son tan parecidos que apenas pueden diferenciarse las líneas para los mecanismos representados, siendo su proximidad aún mayor para dosados cercanos al dosado 10.

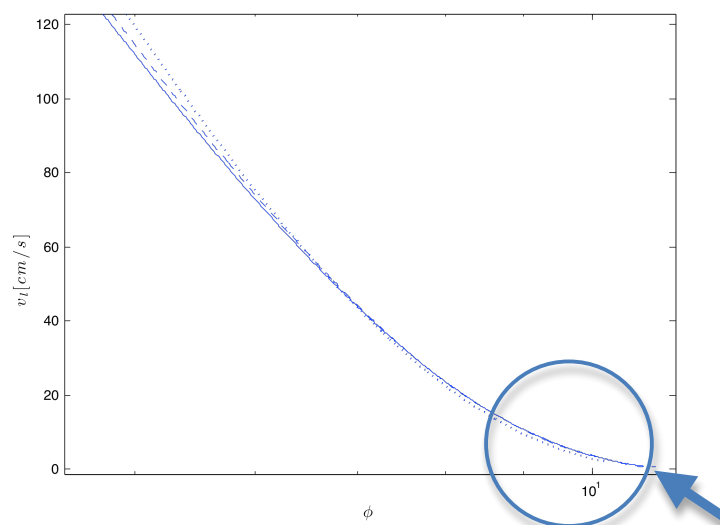


Figura 2.11

Velocidad del frente de llama para el mecanismo detallado con difusión térmica (línea continua), mecanismo detallado sin difusión térmica (línea discontinua) y mecanismo de 8 pasos (línea punteada) en la zona rica

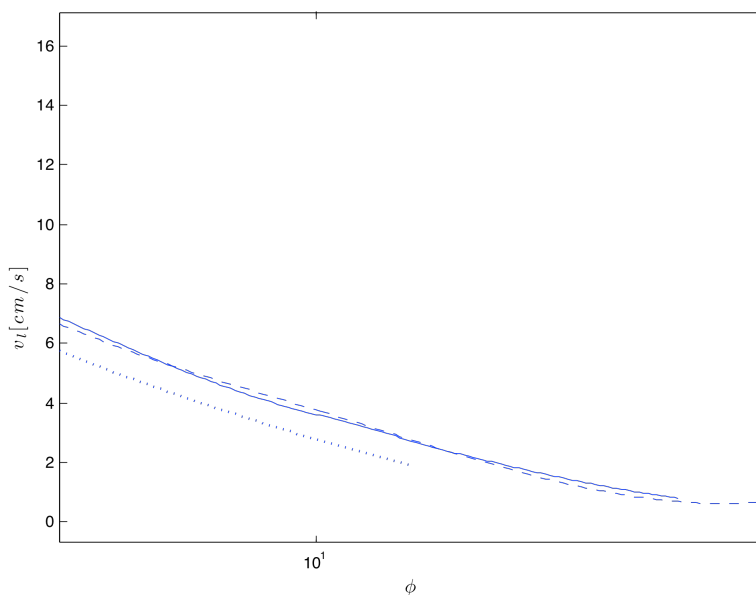


Figura 2.12

Velocidad del frente de llama para el mecanismo detallado con difusión térmica (línea continua), mecanismo detallado sin difusión térmica (línea discontinua) y mecanismo de 8 pasos (línea punteada) en la zona rica

En la figura 2.12 se muestra una ampliación de la figura 2.11. Se puede comprobar cómo el mecanismo de 8 pasos presenta una desviación respecto al mecanismo detallado. La del mecanismo reducido (línea punteada) es una línea que tiende a cortar al eje horizontal mientras que las otras dos líneas, correspondientes al mecanismo detallado, tienden a desplazarse paralelas al eje x sin cortarlo en ningún momento. Ésta desviación del mecanismo de 8 pasos es consecuencia de la eliminación de la especie  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A pesar de que a bajas presiones su efecto en el proceso de la combustión es despreciable, cerca del límite de extinción rico deja de serlo.

Respecto a los gráficos adjuntos en el apéndice B para el mecanismo de 8 pasos, el gráfico de las especies intermedias se aproxima muy bien al del mecanismo detallado.

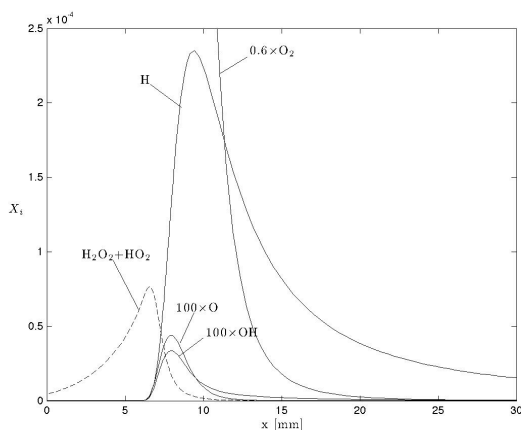


Figura 2.13  
Especies intermedias, dosado 10,  
mecanismo detallado

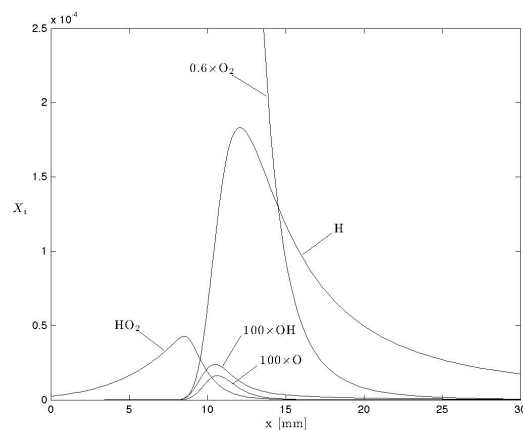


Figura 2.14  
Especies intermedias, dosado 10,  
mecanismo 8 pasos

Se puede comprobar en las figuras 2.13 y 2.14 que los valores obtenidos para el mecanismo de 8 pasos son muy similares en forma y valores a los del detallado. La diferencia entre las dos figuras es que en la 2.13 se representa la concentración de  $H_2O_2$  mientras que en la 2.14 no aparece ya que al reducir el mecanismo detallado se eliminaron todas las reacciones que contenían a esta especie. Al desaparecer el  $H_2O_2$ , otra especie tiene que ocupar su lugar para que el nuevo mecanismo se aproxime a los resultados del detallado. Ésta es la razón por la cual la concentración de  $HO_2$  en el mecanismo de 8 pasos es mayor que en el detallado. Notar que en la figura 2.13 la suma de las concentraciones máximas de  $H_2O_2$  y  $HO_2$  (representado en línea discontinúa) es igual a  $7 \cdot 10^{-5}$  que es un valor aproximadamente igual a la concentración máxima de  $HO_2$  en la figura 2.14.

En las figuras 2.13 y 2.14 también se puede comprobar que el papel de las especies O y OH se invierte en el nuevo mecanismo. En el proceso de reducción del mecanismo de San Diego al mecanismo de 7 pasos, se eliminaron las reacciones 4f, 6f, 7f, 8f y 14f en las que participaban tanto el O como el OH. La reacción con mayor ritmo de producción es la 13f,  $HO_2 + H \rightleftharpoons H_2O + O$  que consume H para producir O. Al eliminar esta reacción, el valor de O aumenta.

## 2.2.2 Mecanismo de 7 pasos

El mecanismo de 8 pasos anterior ya nos permite describir la química de la combustión del hidrógeno para mezclas ricas con la suficiente precisión. Sin embargo, más adelante tendrá que resolverse un sistema de ecuaciones complicado para llegar a la química de un paso y, por tanto, con el objetivo de simplificar al máximo estas ecuaciones, se va a proceder a reducir el mecanismo anterior de 8 a 7 pasos.

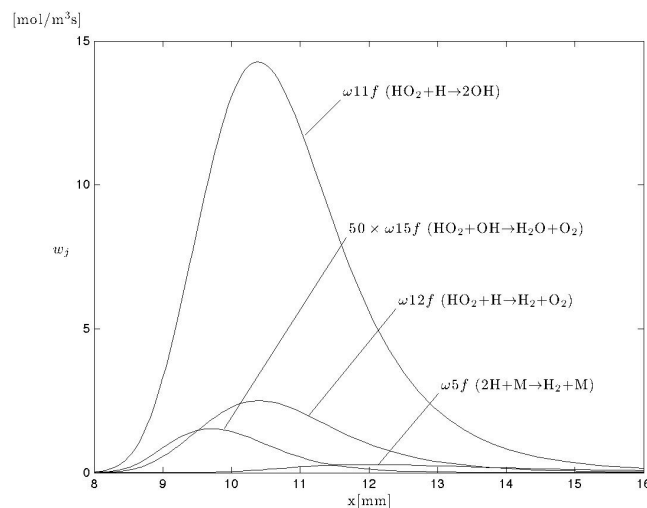


Figura 2.15

Ritmo de reacción de algunas reacciones del mecanismo de 8 pasos para dosado 10

Las reacciones con menor ritmo de producción del mecanismo de 8 pasos anterior se representan en la figura 2.15. De todas ellas, la que tiene el ritmo de reacción más pequeño es la 15f. Notar que en la figura 2.15 la curva de la reacción 15f no es la más pequeña pero es debido a que su valor real se ha multiplicado por 50 para poder visualizar la curva en el gráfico junto con el resto de reacciones.

Se elimina la reacción 15f y se comprueba si este nuevo mecanismo de 7 pasos es válido para el propósito que buscamos. En la tabla 2.3 se muestran las reacciones del mecanismo de 7 pasos que han sido renombradas.

| Nueva Designación | Número Reacción | Reacción                                       |            | A         | n     | E    |
|-------------------|-----------------|--|------------|-----------|-------|------|
| 1                 | 1               | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$            |            | 3.520E+16 | -0.70 | 71.4 |
| 2                 | 2               | $H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$            |            | 5.060E+04 | 2.67  | 26.3 |
| 3                 | 3               | $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$         |            | 1.170E+09 | 1.30  | 15.2 |
| 4f                | 10f             | $H + O_2 + M^{(5)} \rightarrow HO_2 + M^{(5)}$ | $k_0$      | 5.750E+19 | -1.40 | 0    |
|                   |                 |  | $k_\infty$ | 4.650E+12 | 0.44  | 0    |
| 5f                | 11f             | $HO_2 + H \rightarrow 2 OH$                    |            | 7.080E+13 | 0.00  | 1.23 |
| 6f                | 12f             | $HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$               |            | 1.660E+13 | 0.00  | 3.44 |
| 9f                | 5f              | $H + H + M \rightarrow H_2 + M$                |            | 1.300E+18 | -1.00 | 0    |

Tabla 2.3 Mecanismo de 7 pasos

Los gráficos de velocidad para este mecanismo de 7 pasos se muestran en la figura 2.16 junto con los de los mecanismos detallados (con y sin difusión térmica) y el mecanismo de 8 pasos.

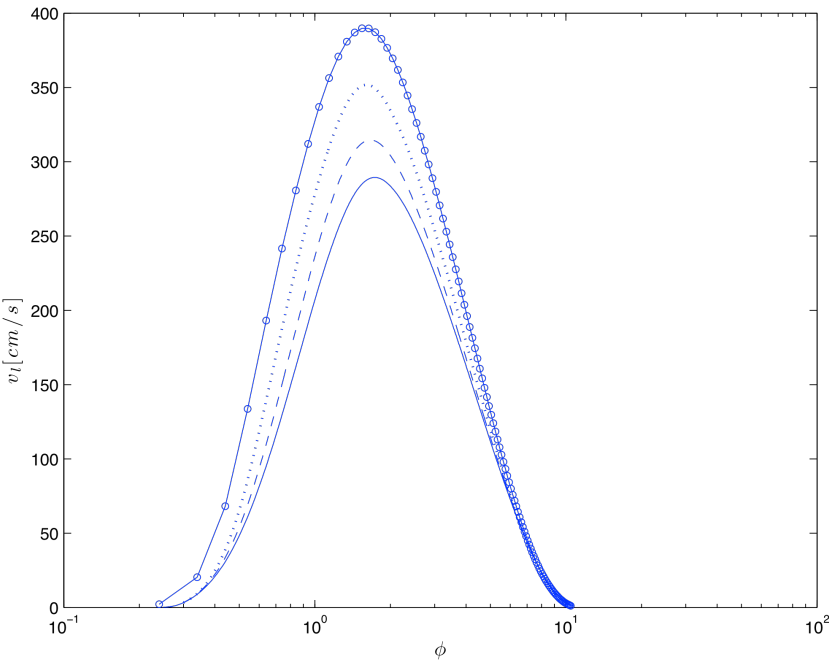


Figura 2.16

Velocidad de llama para el mecanismo detallado con y sin difusión térmica (líneas continua y discontinua respetivamente), mecanismo de 8 pasos (línea punteada) y mecanismo de 7 pasos (línea continua punteada)

La velocidad de llama calculada con este nuevo mecanismo de 7 pasos para dosados próximos al estequiométrico es aún mayor que el de 8 pasos anterior. Sin embargo, éste estudio se centra en la zona rica y allí la predicción es adecuada, por tanto tomaremos este nuevo mecanismo corto de 7 pasos como punto de partida para reducir la química en el capítulo siguiente.

En la figura 2.17 se muestra una ampliación de la figura 2.16 en la zona rica, mostrando que los 7 pasos son correctos para predecir la velocidad de propagación de las llamas de premezcla de hidrógeno en la zona rica.

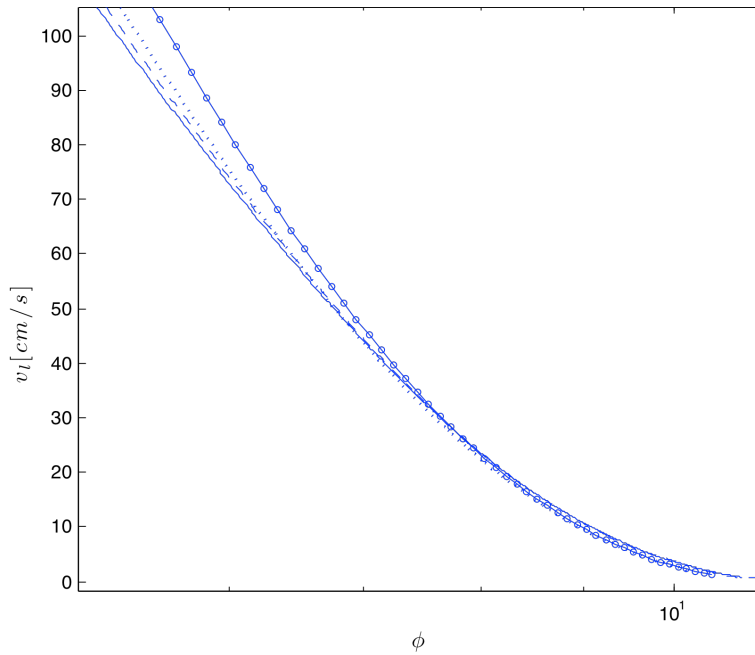


Figura 2.17

Velocidad de llama para el mecanismo detallado con y sin difusión térmica (líneas continua y discontinua respectivamente), mecanismo de 8 pasos (línea punteada) y mecanismo de 7 pasos (línea continua punteada) en la zona rica

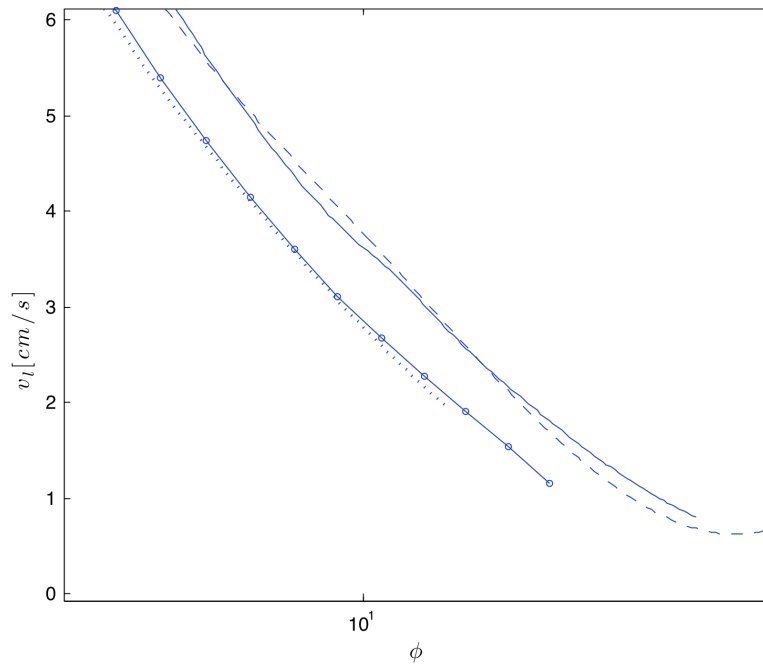


Figura 2.18

Velocidad de llama para el mecanismo detallado con y sin difusión térmica (líneas continua y discontinua respectivamente), mecanismo de 8 pasos (línea punteada) y mecanismo de 7 pasos (línea continua punteada) en la zona rica

La velocidad de llama calculada con el nuevo mecanismo de 7 pasos es mayor que las halladas con los otros y este mecanismo no sería válido para esas zonas. En la zona rica, que es la zona de estudio en este proyecto, la velocidad hallada con el mecanismo de 7 pasos se aproxima mucho a la del detallado, por lo que, respecto a la velocidad de llama, el mecanismo es válido.

Estos dos mecanismos cortos de 7 y 8 pasos sobrepredicen los valores de la velocidad hasta que se cruzan con las curvas de los dos mecanismos detallados para un dosado algo inferior a 8. Además sus líneas se aproximan mucho cuando se acercan a la zona rica, y es tal esta aproximación que a partir de dosado 8 parecen una única línea.

Al aumentar el dosado en el código COSILAB los cálculos se hacían más lentos y se obtenían muchos errores por lo que no se pudieron obtener más valores para dosados superiores a los representados en la figura 2.18. Pero de haberse obtenido se podría ver cómo las curvas de velocidad de los mecanismos de 7 y 8 pasos seguirían la pendiente negativa que ya muestran en la figura 2.18 hasta cortar con el



eje de ordenadas. Esta diferencia con los mecanismos detallados es por la misma razón que ya se comentó en el caso del mecanismo de 8 pasos, la presencia de la especie  $\text{H}_2\text{O}_2$  hace que las reacciones que contienen a esta especie continúen produciéndose a bajas temperaturas.

Respecto a los gráficos de concentración de especies intermedias,

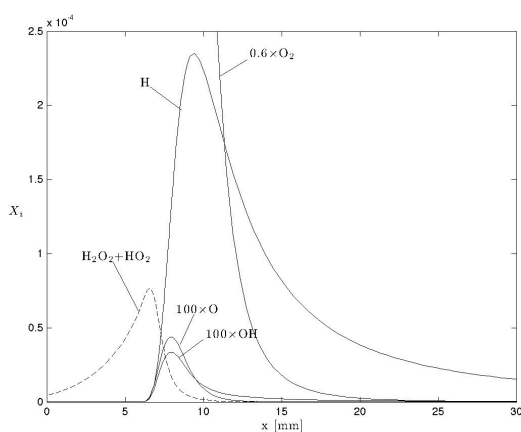


Figura 2.19  
Especies intermedias, dosado 10,  
mecanismo detallado

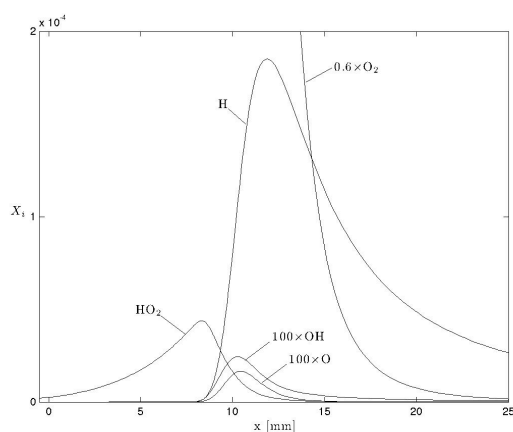


Figura 2.20  
Especies intermedias, dosado 10,  
mecanismo de 7 pasos

En los dos mecanismos los valores son muy parecidos, por lo que el mecanismo de 7 pasos es válido para describir la química del hidrógeno.

Por lo tanto, se ha conseguido reducir el mecanismo de San Diego de 21 pasos a un mecanismo corto de tan sólo 7 pasos. Las ecuaciones de este mecanismo se encuentran detalladas en la tabla 2.3. En el capítulo siguiente se tratará de reducir éste mecanismo corto a uno reducido de un único paso aplicando la hipótesis de estado estacionario en las especies que así lo cumplan.

# Capítulo 3

## MECANISMO REDUCIDO

### 3.1 Hipótesis de estado estacionario

Para la obtención de un mecanismo reducido a partir de un mecanismo detallado es necesario asumir que existe estado estacionario de los radicales que se crean en el proceso de la combustión. No es obligado que se cumpla para todos, pero cuantos más radicales se encuentren en estado estacionario, más fácil resultará la resolución del sistema de ecuaciones que se planteará más adelante [2].

Según la ecuación de Navier Stokes de conservación de las especies (1.21), una reacción se encuentra en estado estacionario cuando su producción es igual al consumo. Según ésta ecuación, los términos de transporte por convección,  $\rho v \frac{dY_i}{dx}$ , y difusión,  $\frac{d}{dx}(\rho Y_i V_i)$  son nulos.

En el apéndice C se adjuntan unas gráficas que nos sirven para determinar si las especies cumplen la hipótesis de estado estacionario. Se muestran 6 gráficas correspondientes a las 5 especies intermedias  $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $O$ ,  $H_2O_2$ , y para la especie reactante  $H_2$ . En estos gráficos se muestran tres líneas para cada especie. Una de ellas es la evolución del consumo de esa especie a lo largo de la llama. Al tratarse de caudal másico que se consume, los valores representados son negativos. Otra línea indica la evolución de la producción. En este caso, al ser un incremento en el sistema los valores son positivos. Y una tercera línea que indica el transporte que se produce de esa especie, donde están incluidos la difusión y la convección. Todos los valores representados tienen las unidades de  $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$ . En estos gráficos, una especie se encontrará en estado estacionario cuando no se produzca transporte, es decir, cuando no se produce ni convección ni difusión y por lo tanto, la línea de los gráficos correspondiente al transporte (indicada con un círculo) siempre tendrá un valor igual a cero para cualquier posición en la llama.

Para dosado 10, las especies  $OH$ ,  $O$  y  $HO_2$  se encuentran en estado estacionario. La especie  $H_2O_2$  es indiscutiblemente no estacionaria. Respecto a la especie  $H$ , la línea del transporte se curva para unos valores de  $x$  comprendidos entre 6 y 8mm. Ésta desviación es muy pequeña, apenas llega a unos valores de  $5\text{moles}/\text{m}^3\text{s}$ , comparado con la producción y el consumo (casi 60 y -60  $\text{moles}/\text{m}^3\text{s}$  respectivamente). Además ocurre en una zona muy pequeña de la llama, por lo que despreciamos el transporte que se produce del radical hidrógeno y suponemos que también se encuentra en estado estacionario. Notar que comparando los gráficos del apéndice C correspondientes al  $H$  para los tres dosados representados, a medida que aumenta el valor del dosado, la curva del transporte se va acercando más a la del estado estacionario.

La especie  $H_2O_2$ , no se aproxima para ningún dosado al estado estacionario. Ésta es la razón por la que ésta especie aparece en zonas donde no se producen reacciones químicas. La especie  $H_2O_2$  se genera en la zona reactivo-difusiva al igual que todas las demás, después por difusión se traslada aguas arriba de la llama. También ocurre

así con la especie  $\text{HO}_2$  aunque en menor medida ya que la cantidad de masa transportada es menor.

## 3.2 Cinética reducida de un paso para la combustión $\text{H}_2$ -aire rica

Para las 7 especies que participan en la combustión del mecanismo corto de 7 pasos, detallado en la tabla 2.3, se obtiene el siguiente balance de ecuaciones:

$$\dot{C}_O = \omega_1 - \omega_2 \quad (3.1)$$

$$\dot{C}_{OH} = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + 2\omega_{5f} \quad (3.2)$$

$$\dot{C}_H = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_{4f} - \omega_{5f} - \omega_{6f} - 2\omega_{9f} \quad (3.3)$$

$$\dot{C}_{HO_2} = \omega_{4f} - \omega_{5f} - \omega_{6f} \quad (3.4)$$

$$\dot{C}_{H_2} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_{6f} + \omega_{9f} \quad (3.5)$$

$$\dot{C}_{O_2} = -\omega_1 - \omega_{4f} + \omega_{6f} \quad (3.6)$$

$$\dot{C}_{H_2O} = \omega_3 \quad (3.7)$$

donde  $\omega_i$  representa el ritmo de producción de la reacción “i” del mecanismo de 7 pasos medido en  $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$  y  $\dot{C}_i$  representa el término convectivo-difusivo.

Combinando linealmente las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\dot{C}_{H_2} + \left\{ \frac{1}{2}\dot{C}_{OH} + \frac{3}{4}\dot{C}_H - \frac{1}{2}\dot{C}_{HO_2} + \dot{C}_O \right\} = -2(\omega_4 + \omega_9) \quad (3.8)$$

$$\dot{C}_{O_2} + \left\{ \frac{1}{2}\dot{C}_{OH} + \frac{1}{2}\dot{C}_H + \frac{1}{2}\dot{C}_{HO_2} - \dot{C}_O \right\} = -(\omega_4 + \omega_9) \quad (3.9)$$

$$\dot{C}_{H_2O} + \left\{ \dot{C}_{HO_2} - \dot{C}_H - \dot{C}_O \right\} = 2(\omega_4 + \omega_9) \quad (3.10)$$

Las especies intermedias se encuentran en estado estacionario como puede verse en el apéndice C, su producción es igual al consumo y, por lo tanto, el término convectivo-difusivo  $\dot{C}_i$  es nulo. Por tanto, los términos encerrados por corchetes de las ecuaciones (3.8), (3.9) y (3.10) se desprecian y se obtienen las siguientes expresiones para los cálculos de la concentración de reactantes y producto:

$$\dot{C}_{H_2} = -2(\omega_{4f} + \omega_{9f}) \quad (3.11)$$

$$\dot{C}_{O_2} = -(\omega_{4f} + \omega_{9f}) \quad (3.12)$$

$$\dot{C}_{H_2O} = 2(\omega_{4f} + \omega_{9f}) \quad (3.13)$$

que también puede escribirse

$$-\frac{1}{2}\dot{C}_{H_2} = -\dot{C}_{O_2} = \frac{1}{2}\dot{C}_{H_2O} = \omega_{4f} + \omega_{9f} \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) es una forma de escribir la ecuación global del mecanismo de un paso (3.15)



donde  $\omega = \omega_{4f} + \omega_{9f}$  es el ritmo de producción de  $H_2O$ .

El ritmo de producción de la reacción global es igual a la suma de los ritmos de producción de las reacciones 4f y 9f incluídas en la tabla 2.3.

$$\omega_{4f} = K_{4f} C_{M4} C_{O_2} C_H \quad (3.16)$$

$$\omega_{9f} = K_{9f} C_{M9} C_H^2 \quad (3.17)$$

El ritmo de la reacción global se calcula como la suma de (3.16) y (3.17):

$$\omega = \omega_{4f} + \omega_{9f} = K_{4f} C_{M4} C_{O_2} C_H + K_{9f} C_{M9} C_H^2 \quad (3.18)$$

$C_M$  es la concentración de una especie cualquiera de entre todas las que se encuentran presentes en la combustión y su concentración se calcula de forma diferente dependiendo de la reacción en la que aparece. La concentración de la especie M en la reacción 4f se calcula según la ecuación (3.19) y en la reacción 9f con la ecuación (3.20)

$$C_{M4} = 2.5 C_{H_2} + 16 C_{H_2O} + 1 \quad (3.19)$$

$$C_{M9} = 2.5 C_{H_2} + 12 C_{H_2O} + 1 \quad (3.20)$$

El problema que se plantea al calcular el ritmo de producción de la reacción global radica en la presencia de la concentración del radical hidrógeno en la ecuación (3.18). Su concentración es desconocida y es necesario calcularla.

Combinando las ecuaciones (3.1), (3.2), (3.3) y (3.4) y sabiendo que todas son igual a cero porque todos los radicales cumplen la hipótesis de estado estacionario, se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo de la concentración de H:

$$C_{OH} = \frac{1}{H} \frac{k_{2f} C_{H_2}}{k_{1b}} \left( \frac{k_{1f}}{k_{4f} C_{M4f} \bar{\alpha}} - 1 \right) \quad (3.21)$$

donde

$$H = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[ 1 + 4 \frac{k_{2b} k_{2f} C_{H_2}}{k_{1b} k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} \bar{\alpha}} \left( \frac{k_{1f}}{k_{4f} C_{M4f} \bar{\alpha}} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.22)$$

$C_{M4f}$  y  $C_{M9f}$  son la concentración de una especie cualquiera en la reacción 4f y 9f respectivamente. Notar que el subíndice b denota la reacción hacia atrás (backward) mientras que el subíndice f es la reacción hacia delante (forward), las constantes de reacción f y b se relacionan entre ellas con la constante de equilibrio (ver capítulo 1).

El único dato desconocido de las ecuaciones (3.21) y (3.22) es el valor de  $\bar{\alpha}$  que se define como

$$\bar{\alpha} = \alpha + \gamma_{9f} \quad (3.23)$$

donde

$$\alpha = \frac{k_{6f}}{k_{5f} + k_{6f}} \quad (3.24)$$

y

$$\gamma_{9f} = \frac{k_{9f}C_H C_{M9f}}{k_{4f}C_{O_2}C_{M4f}} \quad (3.25)$$

se ha llamado  $\gamma_{9f}$  a la relación entre los ritmos de reacción de las ecuaciones 9f y 4f. La ecuación (3.25) no se puede resolver porque depende directamente de  $C_H$  que es precisamente el valor que pretendemos hallar. Sin embargo,  $\gamma_{9f}$  también se puede hallar con la expresión (3.26):

$$\gamma_{9f} = \frac{1}{2}G - \frac{1}{2}\gamma_{3b} - 1 \quad (3.26)$$

donde

$$G = \frac{k_{3f}C_{H_2}}{k_{4f}C_{O_2}C_{M4f}} \frac{C_{OH}}{C_H} \quad (3.27)$$

y

$$\gamma_{3b} = \frac{k_{3b}C_{H_2O}}{k_{4f}C_{O_2}C_{M4f}} \quad (3.28)$$

La concentración del hidrógeno se calcula a partir de la expresión de G:

$$C_H = G \frac{k_{3f}C_{H_2}}{k_{4f}C_{O_2}C_{M4f}} C_{OH} \quad (3.29)$$

el problema que se presenta al intentar resolver las ecuaciones (3.21)-(3.27) es que todas ellas dependen de  $C_H$  por lo que no se puede hallar su valor. Notar que  $C_H$  depende de G y de  $C_{OH}$  y que a su vez, G depende directamente de  $C_H$ , y  $C_{OH}$  depende de  $\bar{\alpha}$  que a su vez depende de  $\gamma_{9f}$  y ésta última variable de  $C_H$ . En definitiva, se dispone de un sistema implícito y para obtener el valor de  $C_H$  se define la función F a partir de la ecuación (3.26)

$$F = G - \gamma_{3b} - 2 - \frac{2}{HG} \frac{k_{2f}k_{3f}k_{9f}C_{H_2}^2 C_{M9f}}{k_{1b}(k_{4f}C_{O_2}C_{M4f})^2} \left( \frac{k_{1f}}{k_{4f}C_{M4f}\alpha} - 1 \right) \quad (3.30)$$

Para hallar el valor de G es necesario generar un código en FORTRAN que permita iterar empleando el método de Newton-Rapson y partiendo de un valor de G inicial. Para el valor de G buscado, la ecuación (3.30) dará un valor de F igual a cero.

## 3.2.1 Límite Rico de Inflamabilidad

De las ecuaciones (3.21) y (3.29) se deduce que la concentración de H es nula cuando el término  $\left( \frac{k_{1f}}{k_{4f} C_{M4f} \alpha} - 1 \right)$  es igual a cero. Y resulta que este término está relacionado con la temperatura de cruce.

### Temperatura de cruce

La propagación estacionaria de llamas sólo es posible en un rango de dosados, ni muy ricos ni muy pobres dependiendo de las condiciones termodinámicas iniciales (presión, temperatura, y disolución). Fuera de estos límites no puede producirse una llama. Para las mezclas de hidrógeno-aire estos límites están determinados por la competición entre la creación y consumo de radicales hidrógeno [7].

Según un estudio de la cinética química del hidrógeno realizada por los investigadores F.Mauss, N.Peters, B.Rogg y F.A Williams [2] establece que la química del hidrógeno puede reducirse a un mecanismo global de dos pasos (3.31) y (3.32) para cualquier valor del dosado, donde la reacción I controla esencialmente la creación de estos radicales H y la ecuación II los consume.



Se sabe que los ritmos de las reacciones I y II son iguales a los de las reacciones 1f y 10f del mecanismo de San Diego respectivamente. Notar que a la reacción 10f del



mecanismo de San Diego se le ha llamado 4f en el mecanismo de 7 pasos (ver tabla 2.3). Los ritmos de de las reacciones (3.31) y (3.32) se calculan:

$$\omega_I = \omega_{1f} = k_{1f}[O_2][H] \quad (3.33)$$

$$\omega_{II} = \omega_{4f} = k_{4f}[O_2][H][M_4] \quad (3.34)$$

La temperatura a la cual se igualan la producción y consumo de H, se define como temperatura de cruce,  $\omega_I = \omega_{II}$ . A temperaturas inferiores no puede producirse llama porque supondría que el consumo de H es mayor que lo que se ha producido. La temperatura de cruce se obtiene de igualar los ritmos de producción de 1f y 4f.

$$k_{1f} = k_{4f}[M_4] \quad (3.35)$$

El término  $\left(\frac{k_{1f}}{k_{4f}C_{M4f}\bar{\alpha}} - 1\right)$  de las ecuaciones (3.21) y (3.29) es la temperatura de cruce afectada por un factor de corrección  $\bar{\alpha}$ . Las concentraciones de H y OH serán nulas cuando se alcance la temperatura de cruce, es decir, cuando  $k_{1f} = k_{4f}C_{M4f}\bar{\alpha}$ .

## 3.2.2 Singularidad Numérica

Tras crear el código e introducirlo en COSILAB mediante un archivo .dll, no se obtuvo ningún resultado e incluso daba errores por lo que tras varios intentos, se pensó que el problema podría proceder de la presencia de  $C_{O_2}$  en el denominador de las ecuaciones (3.22), (3.25), (3.27), (3.28), (3.29) y (3.39), porque como se puede ver en los gráficos de especies principales en el apéndice B, al tratarse de dosados ricos, el oxígeno es el reactante minoritario y hay un punto de la llama en el que se consume totalmente y tiene valor nulo.

Para eliminar el término  $C_{O_2}$  del denominador se desarrolla el término  $\bar{\alpha} = \alpha + \gamma_{9f}$ .

De tal forma que se obtienen las expresiones desarrolladas de (3.21), (3.22), (3.29) y

(3.30). En este caso no dependen del valor de  $C_H$  sino de la relación  $C = \frac{C_{OH}}{C_H}$ .

Las nuevas expresiones se muestran a continuación:

$$C_{OH} = \frac{1}{H} \frac{k_{2f} C_{H_2}}{k_{1b}} \left( \frac{k_{1f} C_{O_2}}{(\alpha - 1) k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - k_{3b} C_{H_2O} + k_{3f} C_{H_2} C} - 1 \right) \quad (3.36)$$

$$H = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[ 1 + 4 \frac{k_{2b} k_{2f} C_{H_2}}{k_{1b} [(\alpha - 1) k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - k_{3b} C_{H_2O} + k_{3f} C_{H_2} C]} \left( \frac{k_{1f} C_{O_2}}{(\alpha - 1) k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - k_{3b} C_{H_2O} + k_{3f} C_{H_2} C} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.37)$$

$$F = k_{3f} C_{H_2} C - k_{3b} C_{H_2O} - 2k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - \frac{2}{H} \frac{k_{2f} k_{9f} C_{H_2} C_{M9f}}{k_{1b}} \left( \frac{k_{1f} C_{O_2}}{(\alpha - 1) k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - k_{3b} C_{H_2O} + k_{3f} C_{H_2} C} - 1 \right) C^{-1} \quad (3.38)$$

$$C_H = \frac{1}{CH} \frac{k_{2f} C_{H_2}}{k_{1b}} \left( \frac{k_{1f} C_{O_2}}{(\alpha - 1) k_{4f} C_{O_2} C_{M4f} - k_{3b} C_{H_2O} + k_{3f} C_{H_2} C} \right) \quad (3.39)$$

Las ecuaciones ahora no llegan a una indeterminación cuando  $C_{O_2}$  tiene valor nulo.

### 3.2.3 Velocidad de Propagación del Mecanismo Reducido de un Paso

Introduciendo estas nuevas ecuaciones en el programa realizado en FORTRAN no se obtienen resultados válidos, por lo que optamos por resolver directamente las

ecuaciones (3.1), (3.2), (3.3) y (3.4) planteadas al comienzo del capítulo 3 y aplicando la hipótesis de estado estacionario a todas las especies intermedias.

Las velocidades predecidas por el mecanismo reducido de un paso obtenido se encuentran representadas en la figura 3.1 junto con las calculadas con el mecanismo corto de 7 pasos.

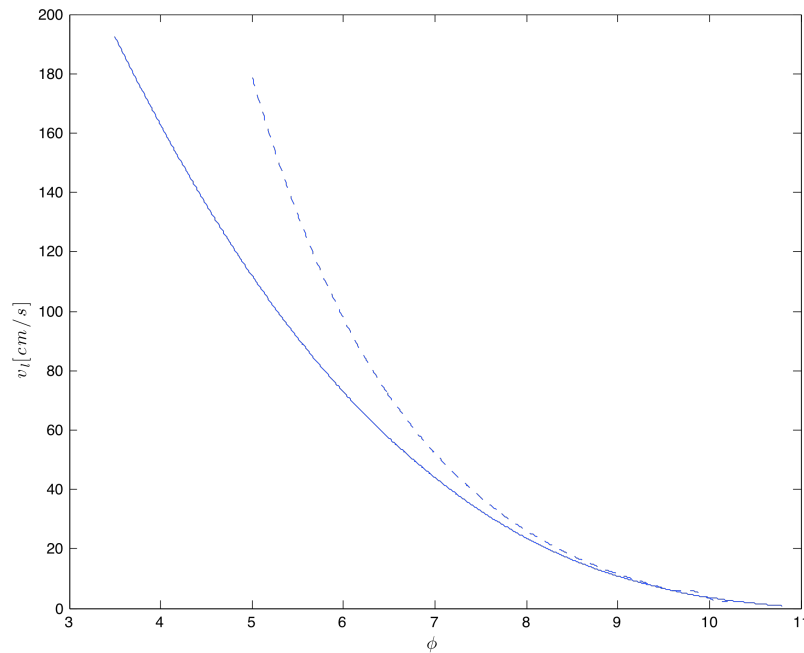


Figura 3.1

Velocidad de avance de llama para el mecanismo corto de siete pasos (línea continua) y velocidad de avance de llama del mecanismo reducido de un pasos(línea discontinua) en función del dosado.

Las velocidades calculadas con este último mecanismo son muy similares a las que se obtuvo con el mecanismo de 7 pasos. Aproximadamente a partir de dosado 8 curvas se aproximan tanto que son prácticamente indistinguibles, por tanto, se considera este mecanismo válido para la zona rica.

# Capítulo 4

## PRESUPUESTO

Este estudio es un proyecto de investigación, y como tal, resulta muy difícil estimar un presupuesto necesario para la realización del mismo. Aún así mostramos una pequeña aproximación del coste total en la tabla siguiente para los 3 meses que fueron necesarios para realizar esta investigación.

| <b>Material</b>           | <b>Coste</b> | <b>Coste total</b> |
|---------------------------|--------------|--------------------|
| Licencia Software COSILAB | 1000€        | 1000€              |
| Investigador              | 1200€/mes    | 3600               |
| <b>Coste total</b>        |              | <b>4600€</b>       |

## CONCLUSIONES

Al menos son necesarios 7 pasos para describir con la suficiente precisión el comportamiento de una llama laminar de premezcla, adiabática, a presión atmosférica y temperatura de precalentamiento del orden de 300K en la zona rica. Queda demostrado en la figura 2.1 que el efecto de la termodifusión en la zona rica es prácticamente nulo y podemos despreciar su efecto en los cálculos realizados en esa zona.

La especie  $\text{H}_2\text{O}_2$  no se tiene en cuenta para obtener el mecanismo corto de 7 pasos, porque a presiones bajas, la participación de ésta especie en la combustión es despreciable en comparación con el resto de especies presentes. Sin embargo, para una zona muy cercana al límite superior de inflamabilidad, dicha especie sí adquiere una importancia significativa y se podrían considerar las reacciones 17f-21f. Al tratarse de una zona muy pequeña comparada con toda la zona de estudio de este proyecto, despreciamos su efecto en primera aproximación.

Se puede emplear un único mecanismo de 8 pasos para las zonas pobre y rica. En la tabla 2.1 se muestra el mecanismo de 7 pasos que se comprobó que es válido en la zona pobre [5]. Éste mecanismo tiene las mismas reacciones que el mecanismo de 7 pasos obtenido para la zona rica de la tabla 2.3 excepto una. Por lo tanto, incluyendo ésta reacción 5f,  $2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ , se tiene un mecanismo corto de 8 pasos válido para las zonas pobre y rica, detallado en la tabla 2.2. En éste mecanismo se incluyen las reacciones reversibles 1-3, la reacción irreversible de consumo de H, 5f, la reacción irreversible de recombinación 10f y las reacciones irreversibles de consumo de  $\text{HO}_2$ , 11f, 12f y 15f.

Se ha obtenido también un mecanismo reducido de un paso para la zona rica cuya reacción global es  $2 H_2 + O_2 \xrightarrow{\omega} H_2O$  y el ritmo de la reacción es la suma de los ritmos de las reacciones 4f y 9f del mecanismo corto de 7 pasos de la tabla 2.3, las cuales corresponden a las reacciones 10f y 5f del mecanismo detallado de San Diego detallado en el apéndice A.

Finalmente se compara la velocidad de propagación plana laminar entre el mecanismo corto de 7 pasos y éste nuevo mecanismo reducido de un paso desarrollado aquí. Se muestra un acuerdo excelente a dosados cercanos al límite de inflamabilidad y hasta dosados del orden de 7 ó 8 donde el estado estacionario del radical H se rompe y es necesario, por tanto, recurrir a un mecanismo reducido de 2 pasos.

## TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos futuros proponemos comprobar si los mecanismos corto y reducido obtenidos en este proyecto para la zona rica cercana al límite de inflamabilidad son válidos en otras condiciones de presión. Se espera que las expresiones obtenidas sean válidas a presiones subatmosféricas ya que la especie  $\text{H}_2\text{O}_2$  sólo crece en importancia a altas presiones. En ese caso, se podría describir las llamas ricas de hidrógeno-aire a alta presión con un nuevo mecanismo cinético que tenga en cuenta las reacciones que involucran al peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Debido a que el estado estacionario de las especies intermedias ocurre cuando la temperatura final de llama esta cercana a la temperatura de cruce, se propone, también como trabajo futuro, el estudio de un mecanismo reducido de un paso generalizado que permita el calculo de la velocidad de propagación para todo rango de dosados siempre y cuando la mezcla esté lo suficientemente diluida.

## REFERENCIAS

- [1] G. L. Broman, K.W.Ragland, “Combustion Engineering”, (1998)
- [2] F. Mauss, N. Peters, B. Rogg, F. A. Williams, Reduced kinetic mechanisms for premixed hydrogen flames, en: N. Peters, B. Rogg (Eds.), “Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems”, Springer-Verlag, Berlin, 1993, pp 29-43.
- [3] I. Glassman, R. Yetter, Capítulo 4, Flame Phenomena in Premixed Combustible Gases, “Combustion”
- [4] A. L. Sanchez , Apuntes asignatura Combustión y generación de contaminantes, Leganés, (2007)
- [5] D. Fernández Galisteo. “Numerical and Asymptotic Analyses of Lean Hydrogen-Air Deflagrations”, Leganés, (2009).
- [6] <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/> (última actualización 2000)
- [7] L. He, P. Clavin, “Premixed Hydrogen-Oxygen Flames. Part I: Flame Structure Near the Flammability Limits”, Combust. Flame 93 (1993)
- [8] M. D. Smooke, V. Giovangigli, Formulation of the premixed and nonpremixed test problems. “Reduced Kinetic Mechanism and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames”, Springer-Verlag, 1991, vol 384
- [9] P. Saxena, F. A. Williams, “Testing a Small Detailed Chemical-Kinetic Mechanism for the Combustion of Hydrogen and Carbon Monoxide”, Combust Flame 145 (2006) pp 326-323.



# Apéndice A

## MECANISMO DE 21 PASOS DE SAN DIEGO

Constantes de reacción para el cálculo de la ecuación de Arrhenius

$$k = A T^n \exp(-E/RT).$$

| Número | Reacción  | A                    | n     | E     |
|--------|---|----------------------|-------|-------|
| 1      | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$                   | 3.520E+16            | -0.70 | 71.4  |
| 2      | $H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$                   | 5.060E+04            | 2.67  | 26.3  |
| 3      | $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$                | 1.170E+09            | 1.30  | 15.2  |
| 4      | $H_2O + O \rightleftharpoons 2 OH$                    | 7.600E+00            | 3.84  | 53.5  |
| 5      | $2 H + M^{(1)} \rightleftharpoons H_2 + M^{(1)}$      | 1.300E+18            | -1.00 | 0     |
| 6      | $H + OH + M^{(2)} \rightleftharpoons H_2O + M^{(2)}$  | 4.000E+22            | -2.00 | 0     |
| 7      | $2 O + M^{(3)} \rightleftharpoons O_2 + M^{(3)}$      | 6.170E+15            | -0.50 | 0     |
| 8      | $H + O + M^{(4)} \rightleftharpoons OH + M^{(4)}$     | 4.710E+18            | -1.00 | 0     |
| 9      | $O + HO + M^{(4)} \rightleftharpoons HO_2 + M^{(4)}$  | 8.000E+15            | 0.00  | 0     |
| 10     | $H + O_2 + M^{(5)} \rightleftharpoons HO_2 + M^{(5)}$ | $k_0$ 5.750E+19      | -1.40 | 0     |
|        |   | $k_\infty$ 4.650E+12 | 0.44  | 0     |
| 11     | $HO_2 + H \rightleftharpoons 2 OH$                    | 7.080E+13            | 0.00  | 1.23  |
| 12     | $HO_2 + H \rightleftharpoons H_2 + O_2$               | 1.660E+13            | 0.00  | 3.44  |
| 13     | $HO_2 + H \rightleftharpoons H_2O + O$                | 3.100E+13            | 0.00  | 7.2   |
| 14     | $HO_2 + O \rightleftharpoons OH + O_2$                | 2.000E+13            | 0.00  | 0     |
| 15     | $HO_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + O_2$             | 2.890E+13            | 0.00  | -2.08 |
| 16     | $2 OH + M^{(6)} \rightleftharpoons H_2O_2 + M^{(6)}$  | $k_0$ 2.300E+18      | -0.90 | -7.12 |
|        |   | $k_\infty$ 7.400E+13 | -0.37 | 0     |
| 17     | $2 HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$              | 3.020E+13            | 0.00  | 5.8   |
| 18     | $H_2O_2 + H \rightleftharpoons HO_2 + H_2$            | 4.790E+13            | 0.00  | 33.3  |
| 19     | $H_2O_2 + H \rightleftharpoons H_2O + OH$             | 1.000E+13            | 0.00  | 15    |
| 20     | $H_2O_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + HO_2$          | 7.080E+12            | 0.00  | 6     |
| 21     | $H_2O_2 + O \rightleftharpoons HO_2 + OH$             | 9.630E+06            | 2.00  | 16.7  |

Las unidades son en mol, cm<sup>3</sup>, kJ, K .

La especie M puede ser cualquiera de las especies presentes durante el proceso de la combustión. Se calcula de forma diferente en función de la ecuación en la que participan:

$$\begin{aligned}
 [M1] &= 0.5 [AR] + 0.5 [HE] + 2.5 [H_2] + 12 [H_2O] + 1.9 [CO] + 3.8 [CO_2] + 1 \\
 [M2] &= 0.38 [AR] + 0.38 [HE] + 2.5 [H_2] + 12 [H_2O] + 1.9 [CO] + 3.8 [CO_2] + 1 \\
 [M3] &= 0.2 [AR] + 0.2 [HE] + 2.5 [H_2] + 12 [H_2O] + 1.9 [CO] + 3.8 [CO_2] + 1 \\
 [M4] &= 0.75 [AR] + 0.75 [HE] + 2.5 [H_2] + 12 [H_2O] + 1.9 [CO] + 3.8 [CO_2] + 1 \\
 [M5] &= 0.7 [AR] + 0.7 [HE] + 2.5 [H_2] + 16 [H_2O] + 1.2 [CO] + 2.4 [CO_2] + 1.5 [C_2H_6] + 1 \\
 [M6] &= 0.4 [AR] + 0.4 [HE] + 2 [H_2] + 6 [H_2O] + 1.5 [CO] + 2 [CO_2] + 2 [CH_4] + 1.5 [C_2H_6] + 1
 \end{aligned}$$

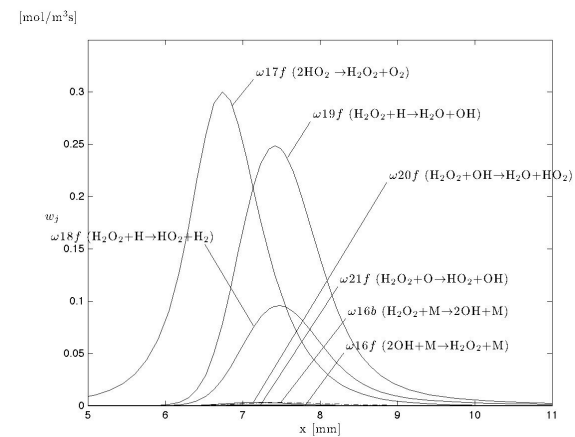
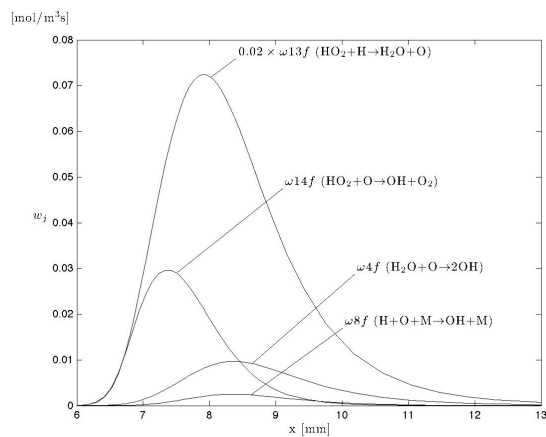
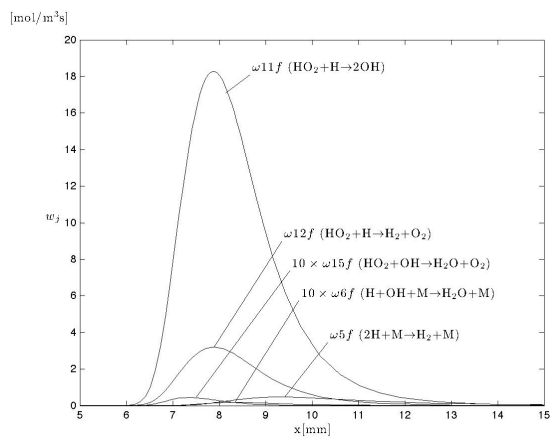
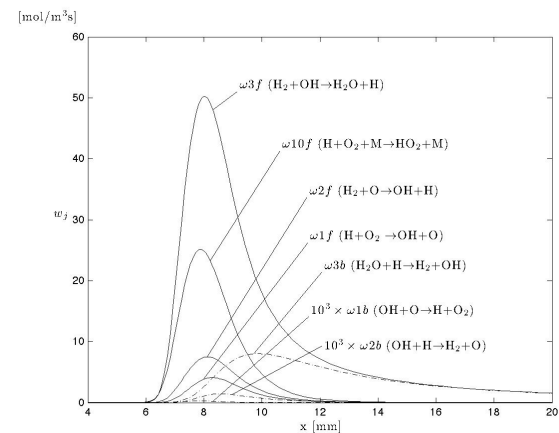
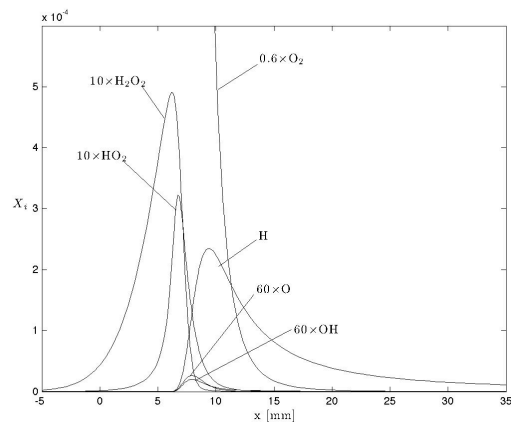
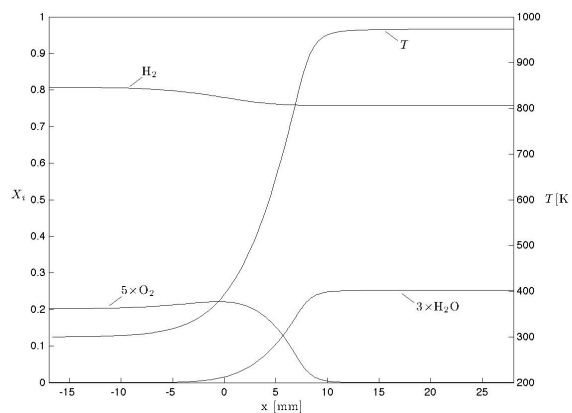
# Apéndice B

## CONCENTRACIÓN DE LAS ESPECIES, TEMPERATURA Y RITMOS DE REACCIÓN

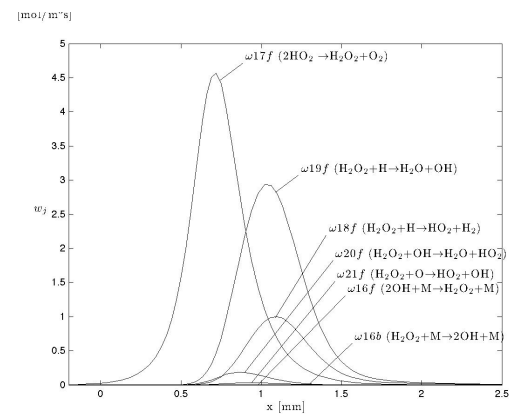
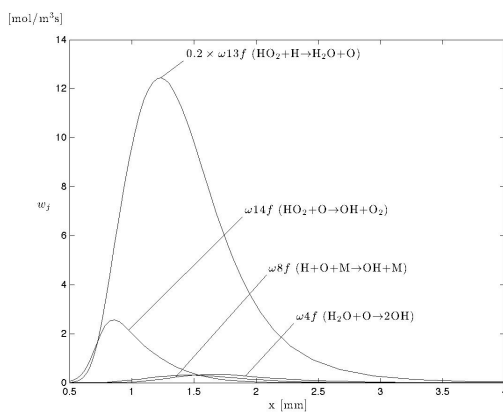
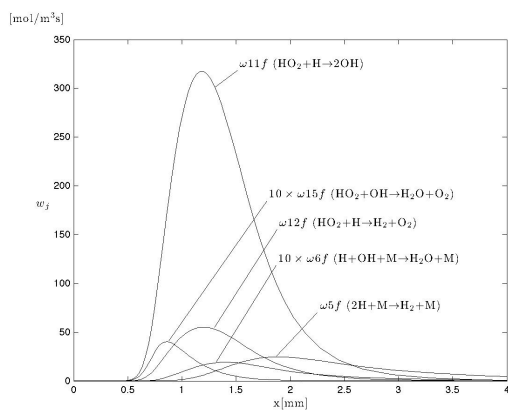
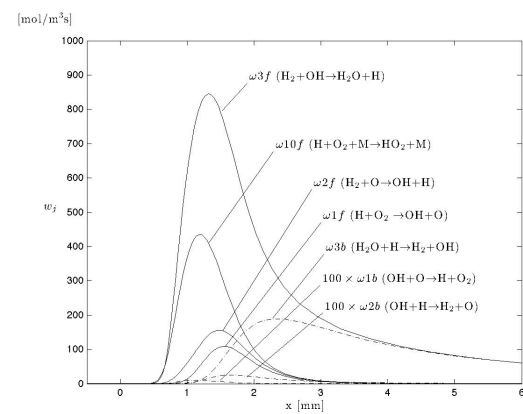
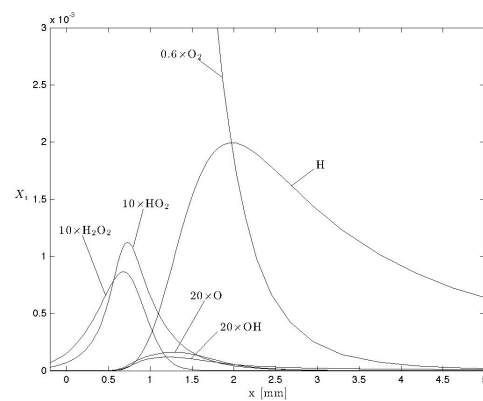
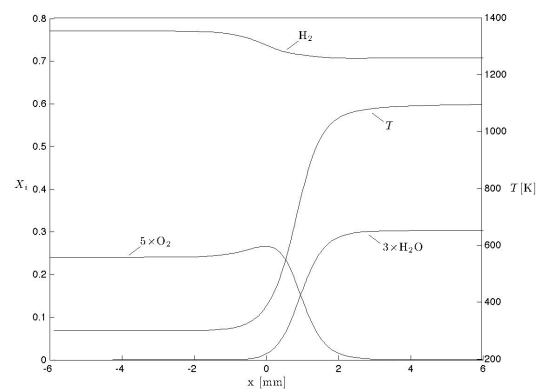
Las figuras incluidas en éste apéndice muestran los perfiles de las fracciones molares para todas las especies presentes en las reacciones de combustión ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), la temperatura y los ritmos de reacción de todas las reacciones elementales. Se muestran los valores obtenidos con COSILAB para diferentes dosados, principalmente dosados ricos y para los mecanismos desarrollados a lo largo del proyecto, incluyendo el mecanismo detallado con y sin difusión térmica y los mecanismos cortos de 8 y 7 pasos desarrollados en el capítulo 2.

## APÉNDICE B

## ESPECIES, TEMPERATURA Y RITMOS DE REACCIÓN



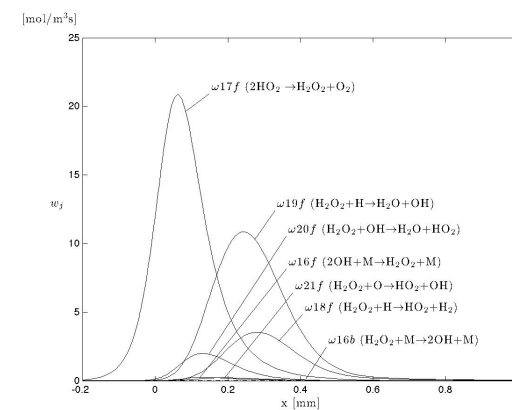
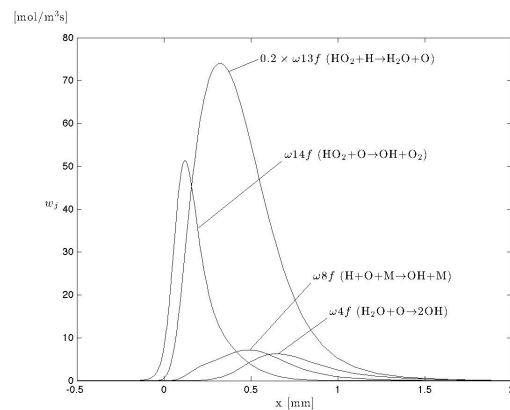
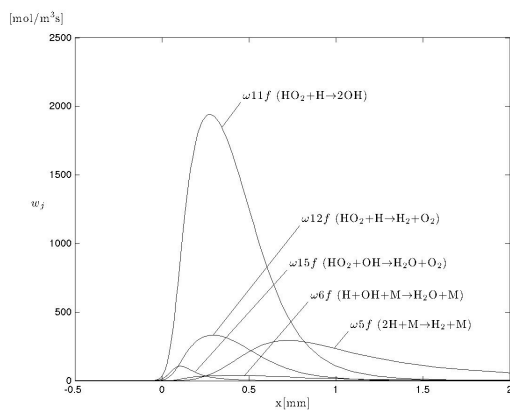
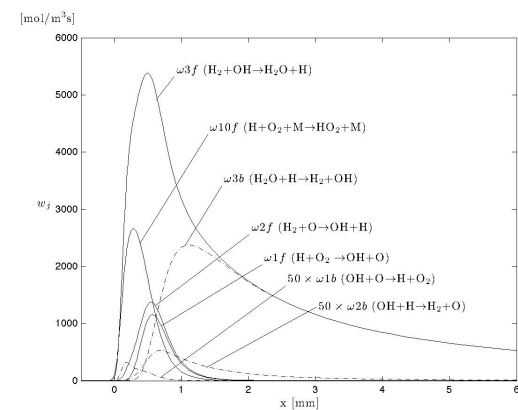
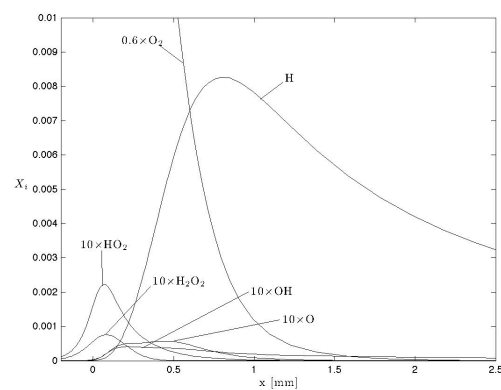
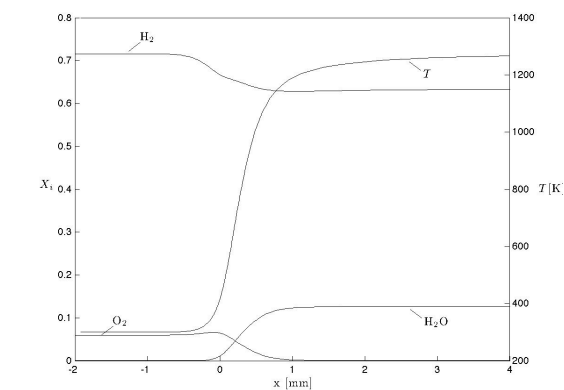
Dosado 10, Mecanismo detallado,  $p=1\text{ atm}$ ,  $T_u=300\text{ K}$



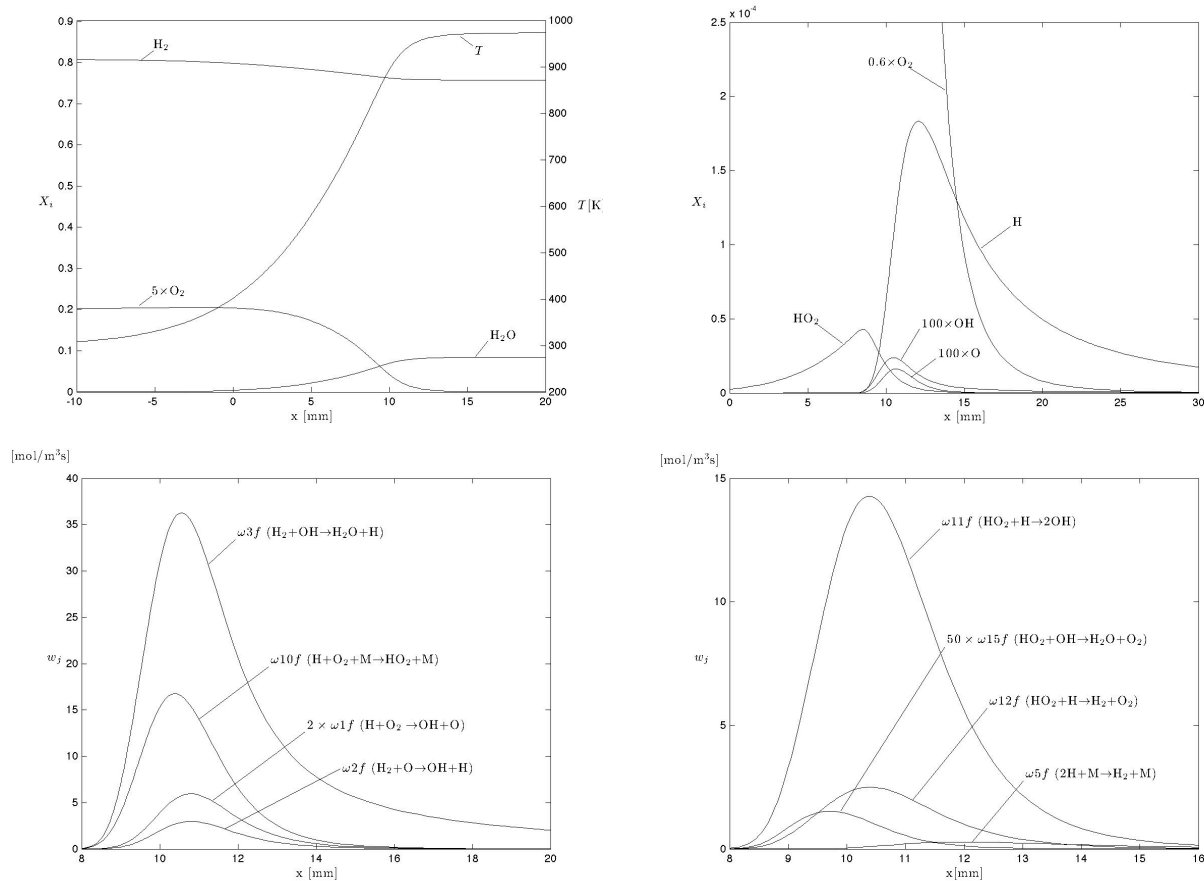
Dosado 8, Mecanismo detallado,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$

## APÉNDICE B

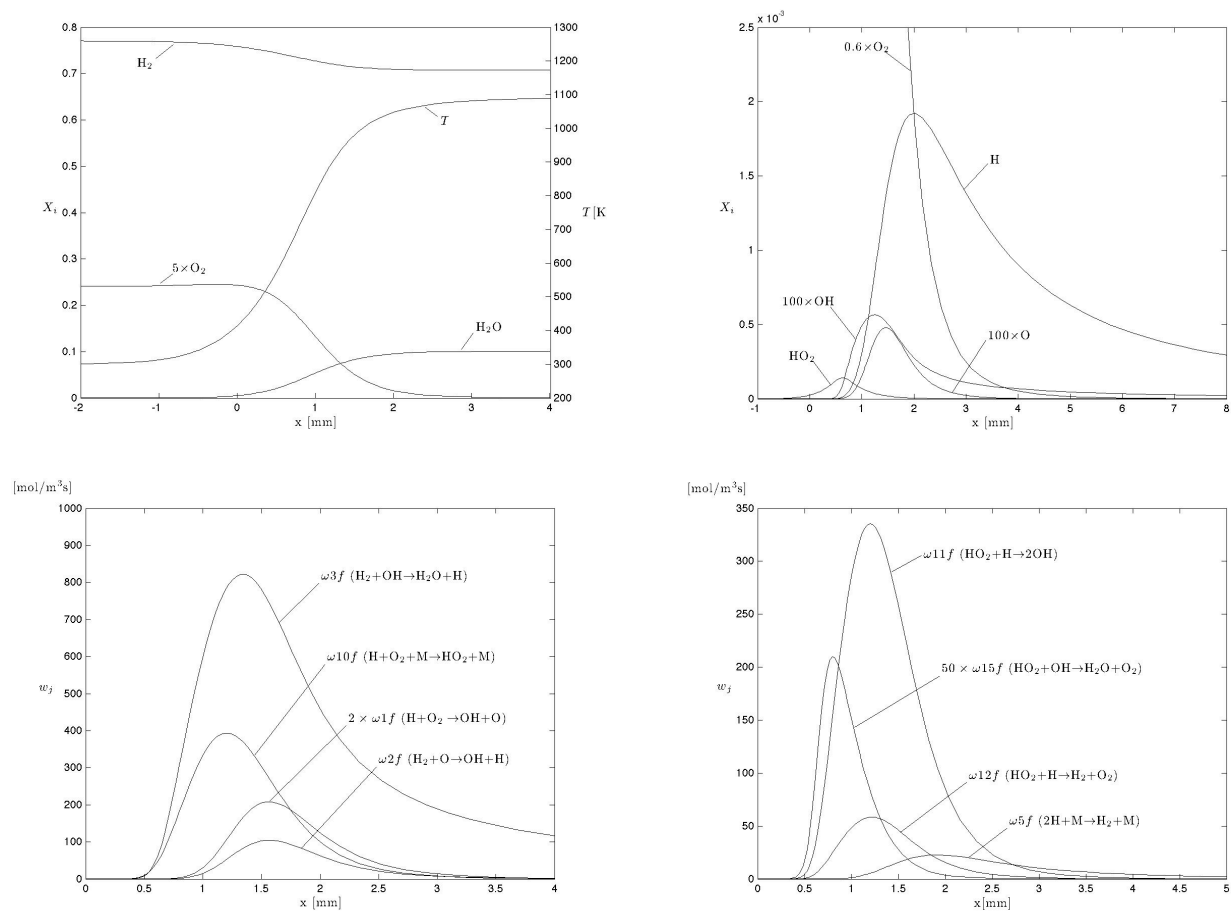
## ESPECIES, TEMPERATURA Y RITMOS DE REACCIÓN



Dosado 6, Mecanismo detallado,  $p=1atm$ ,  $T_u=300K$

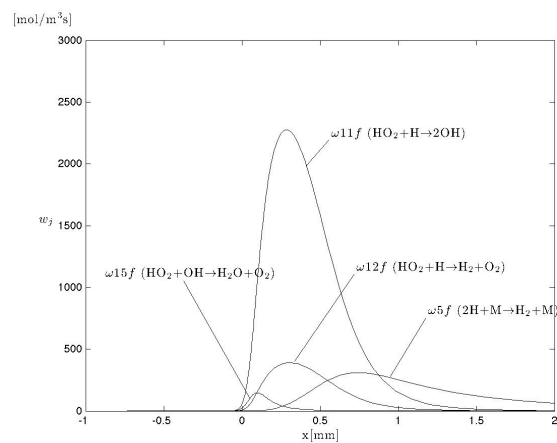
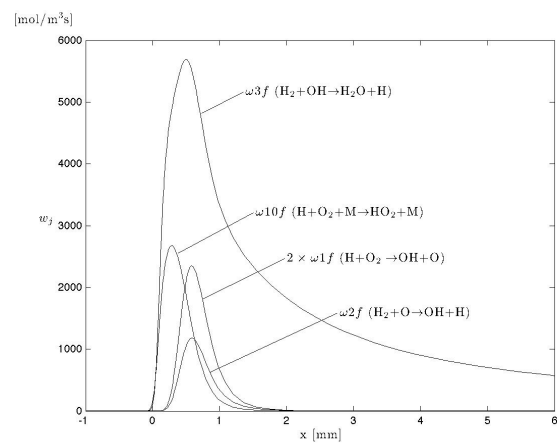
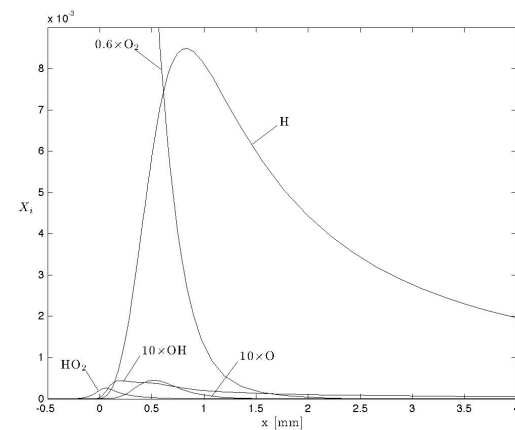
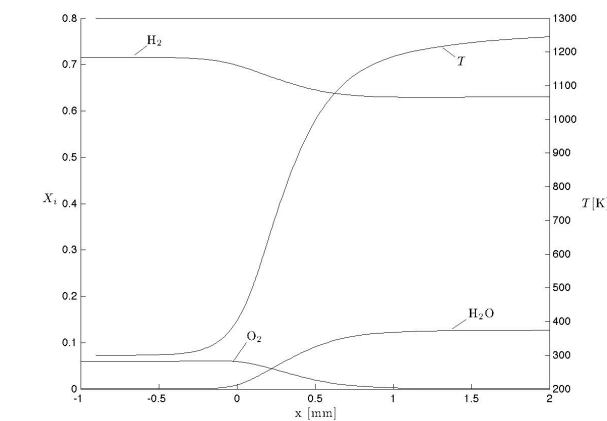


Dosado 10, Mecanismo 8 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$

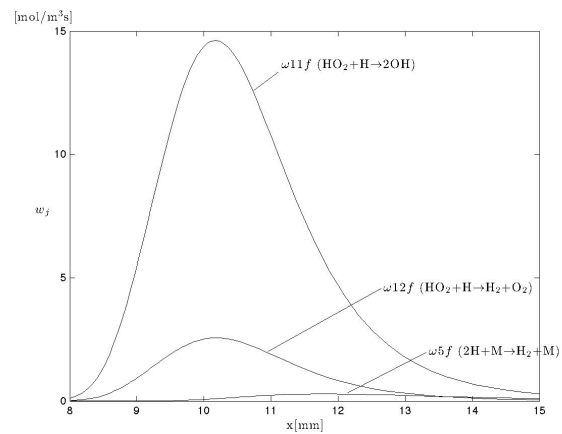
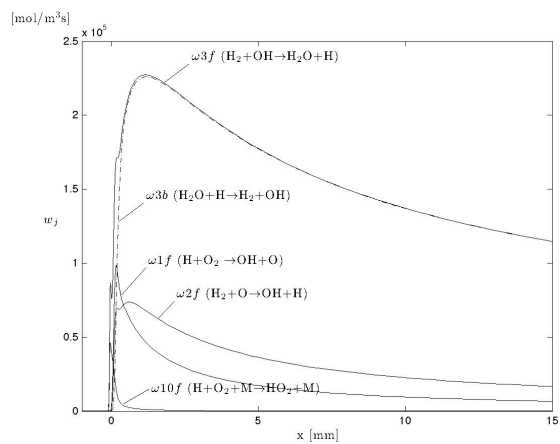
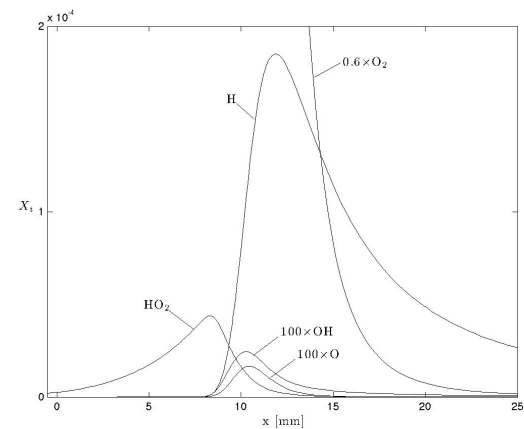
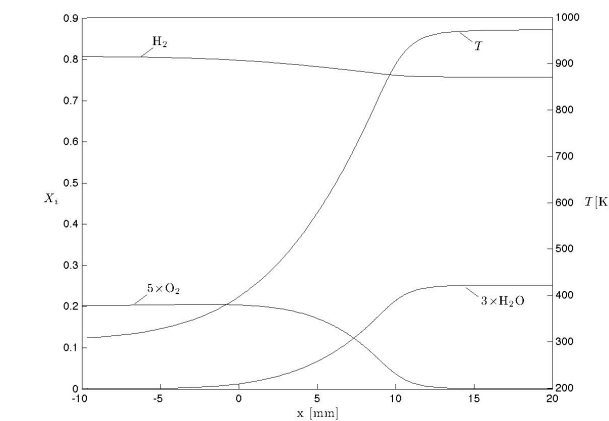


Dosado 8, Mecanismo 8 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$

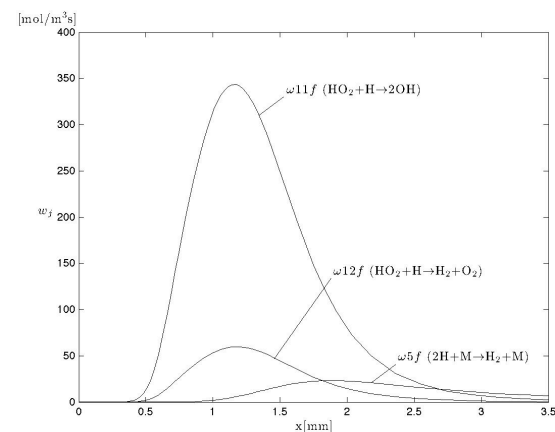
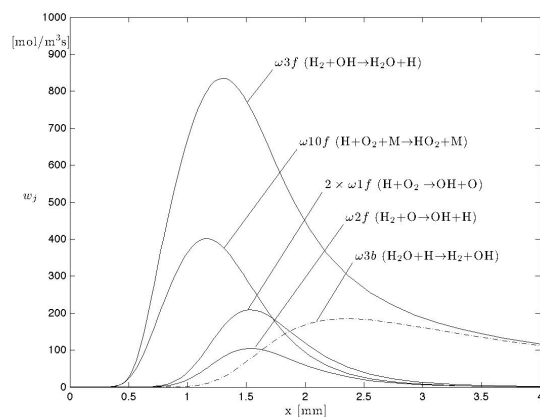
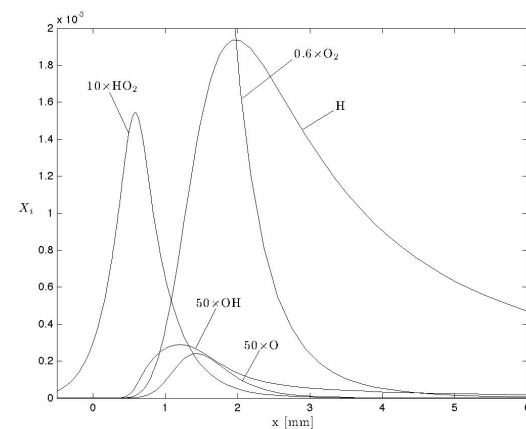
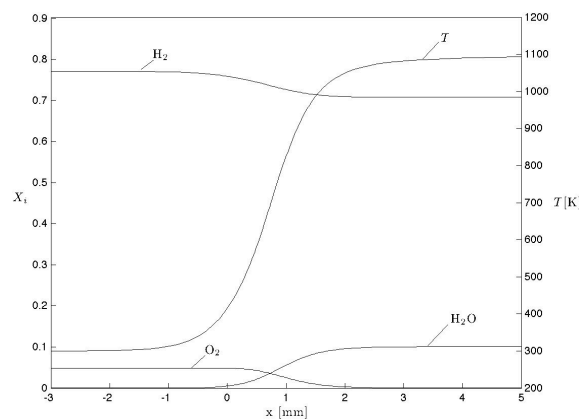




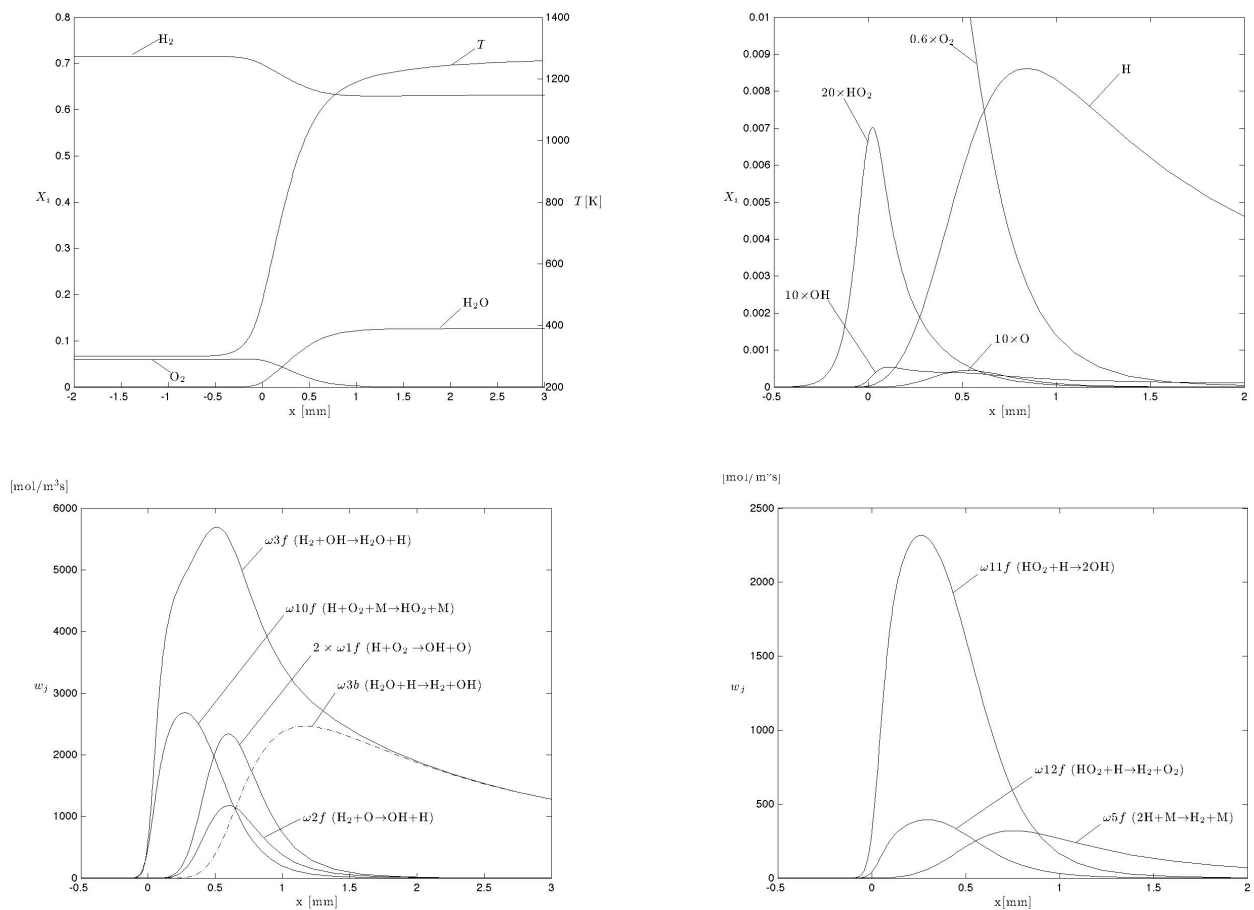
Dosado 6, Mecanismo 8 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$



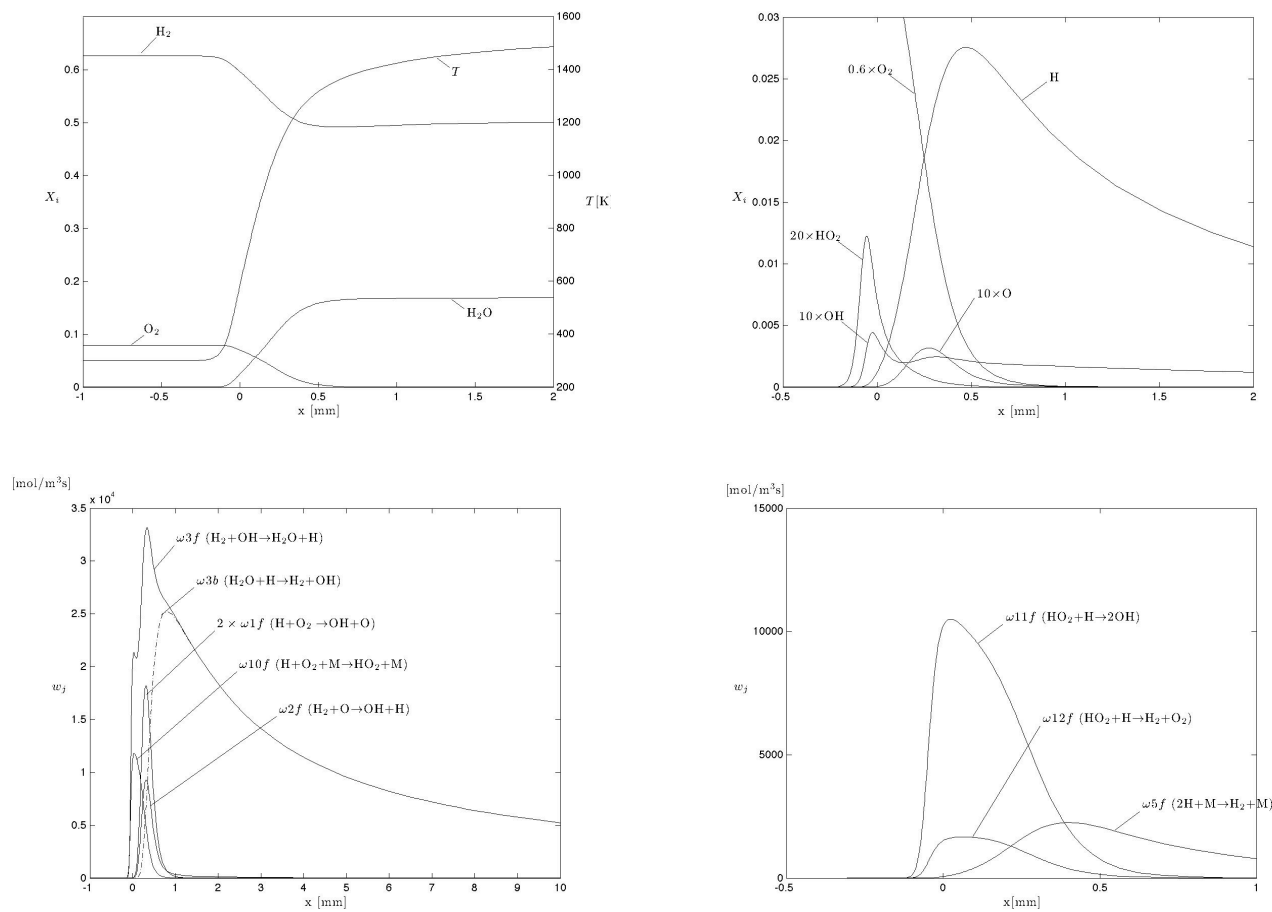
Dosado 10, Mecanismo 7 pasos,  $p=1\text{ atm}$ ,  $T_u=300\text{ K}$



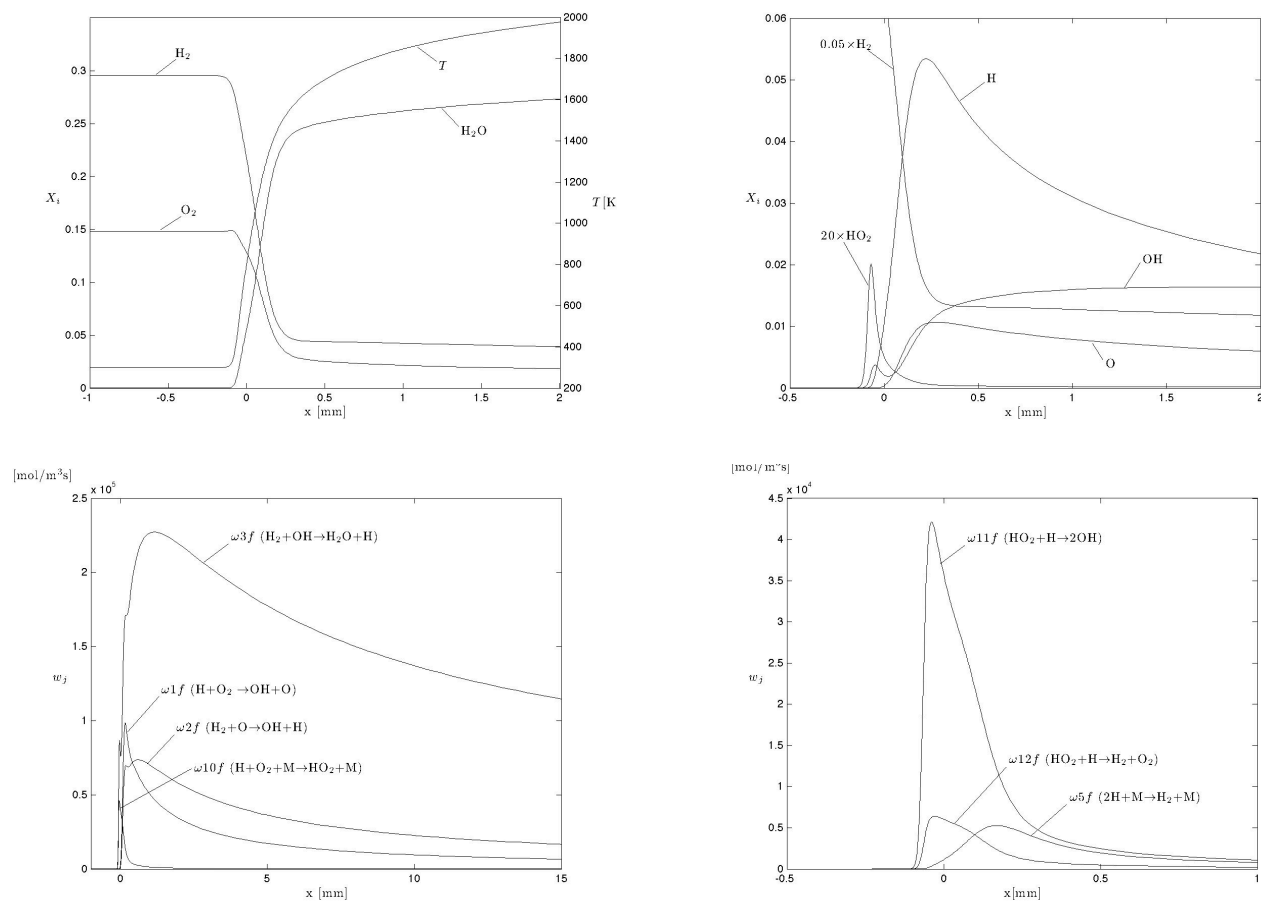
Dosado 8, Mecanismo 7 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$



Dosado 6, Mecanismo 7 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$



Dosado 4, Mecanismo 7 pasos,  $p=1\text{atm}$ ,  $T_u=300\text{K}$



Dosado 1, Mecanismo 7 pasos,  $p=1\text{ atm}$ ,  $T_u=300\text{ K}$

# Apéndice C

## BALANCE DE PRODUCCIÓN, CONSUMO Y TRANSPORTE

Se incluyen las gráficas que muestran los valores calculados de consumo, producción y transporte de las especies presentes a través de la llama. Los resultados han sido obtenidos con el mecanismo detallado descrito en el apéndice A.

El término de transporte incluye los procesos de convección y difusión que se mencionaron anteriormente en la ecuación de conservación de las especies.

$$\rho \bar{v} \cdot \frac{dY_i}{dx} - \rho D_{ij} \frac{d^2 Y_i}{dx^2} = + \dot{m}_i$$

$$\rho \bar{v} \cdot \frac{dY_i}{dx} - \rho D_{ij} \frac{d^2 Y_i}{dx^2} = \dot{m}_{i_{producida}} - \dot{m}_{i_{consumida}}$$

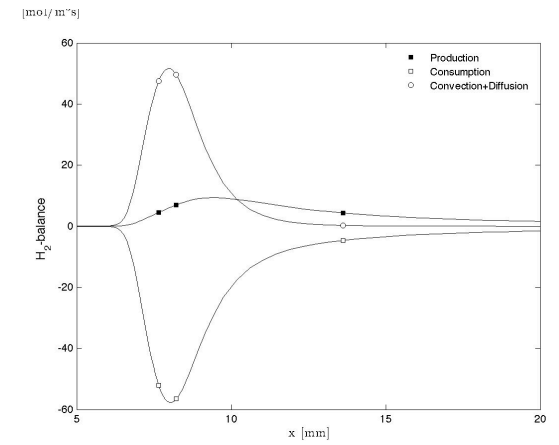
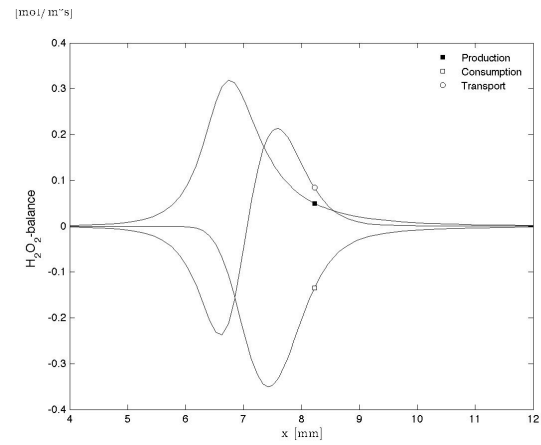
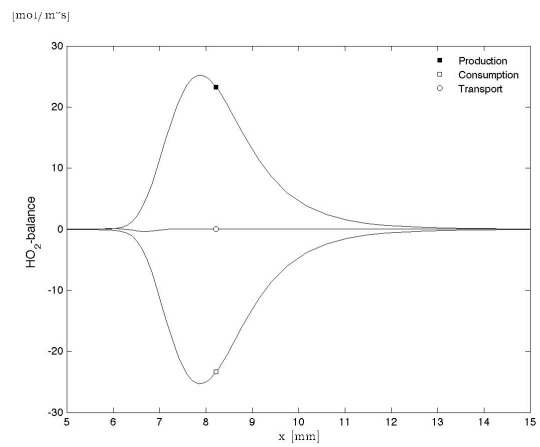
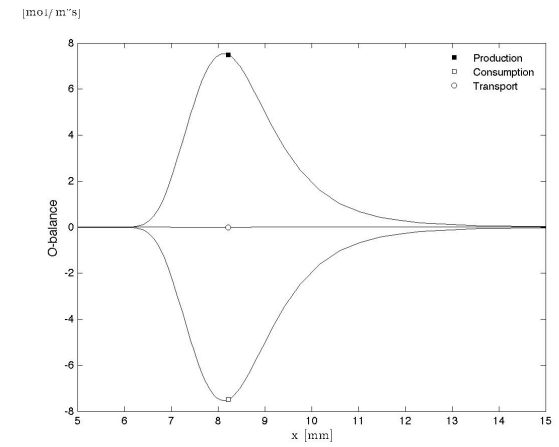
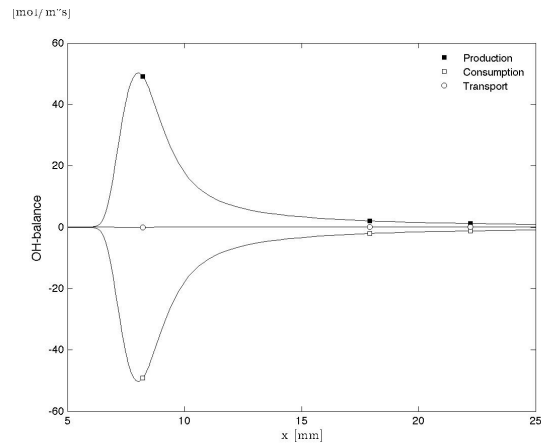
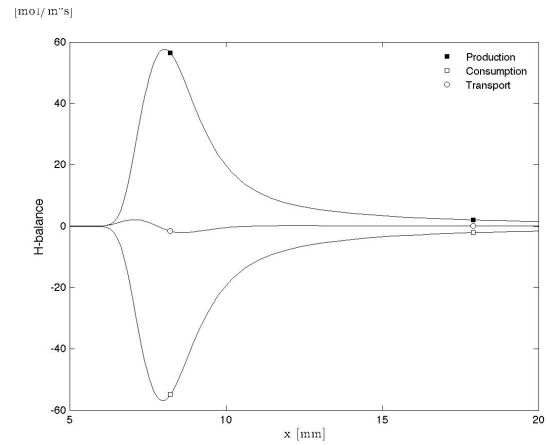
El primer término representa el transporte por convección y el segundo por difusión. Suponiendo que se cumple la ley de Fick, la cual se mencionó en el capítulo 1,  $D_{ij}$  es el coeficiente de difusividad de la especie  $i$  en la especie mayoritaria que en nuestro caso es el nitrógeno. Por lo tanto, los términos

convectivo-difusivos son iguales a la producción neta. Cuando no existe transporte, la producción se iguala al consumo y la especie cumple la hipótesis de estado estacionario.



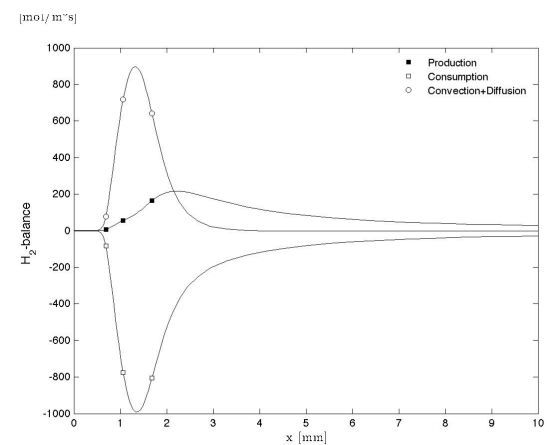
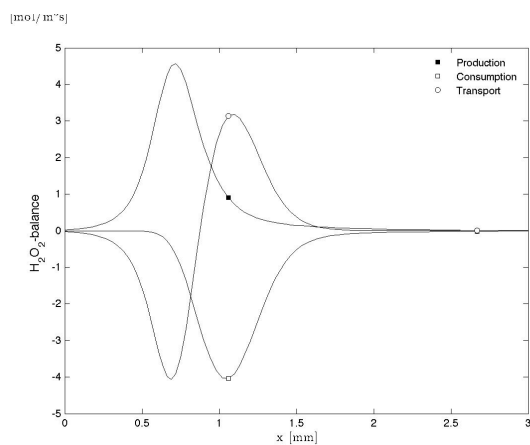
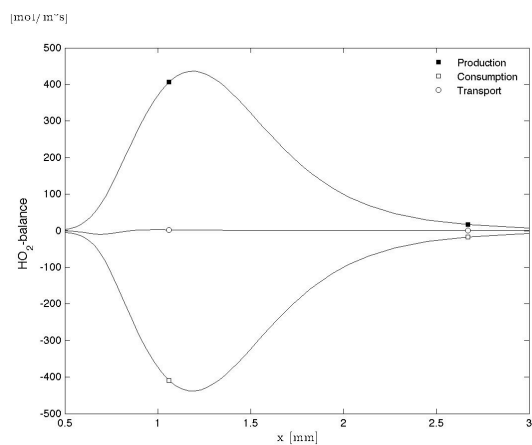
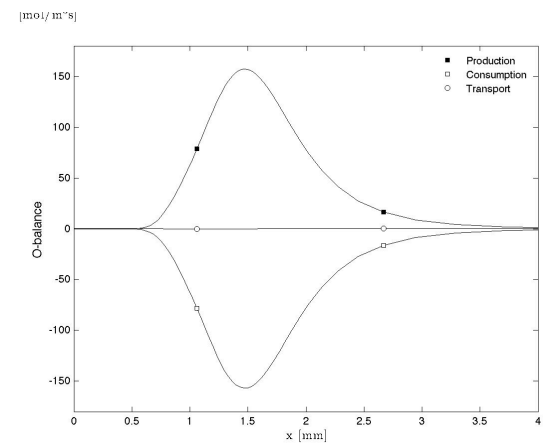
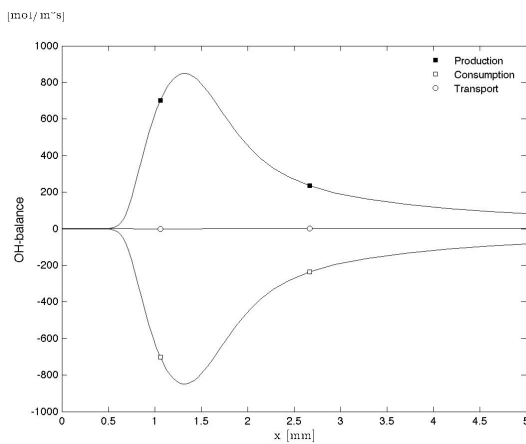
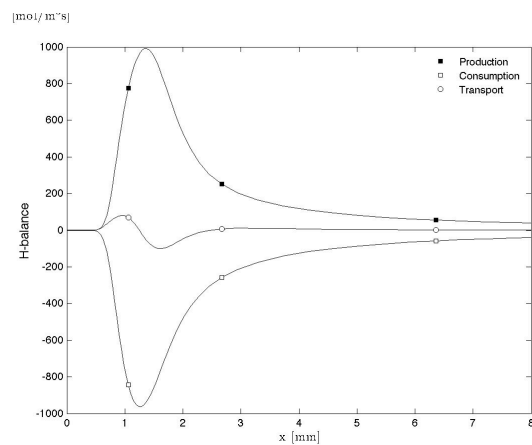
## APÉNDICE C

## BALANCE DE PRODUCCIÓN, CONSUMO Y TRANSPORTE



## APÉNDICE C

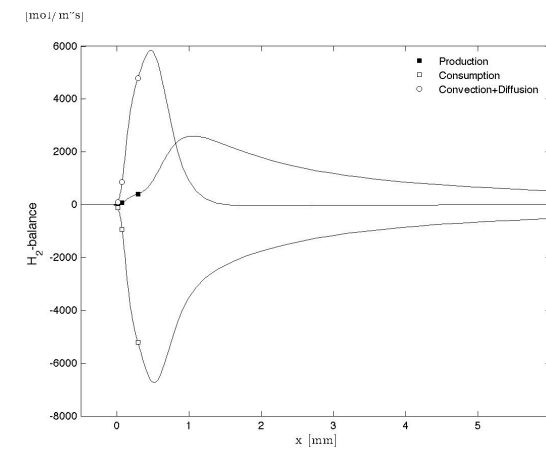
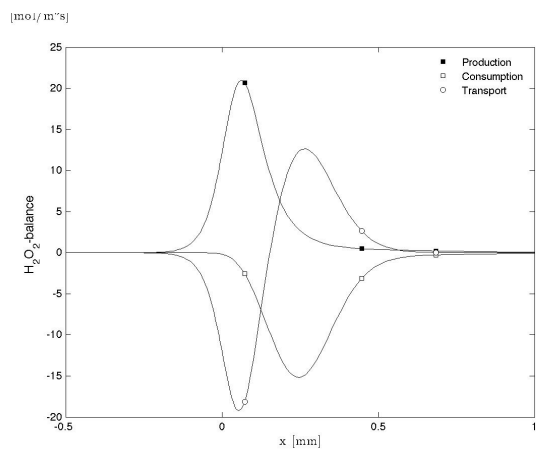
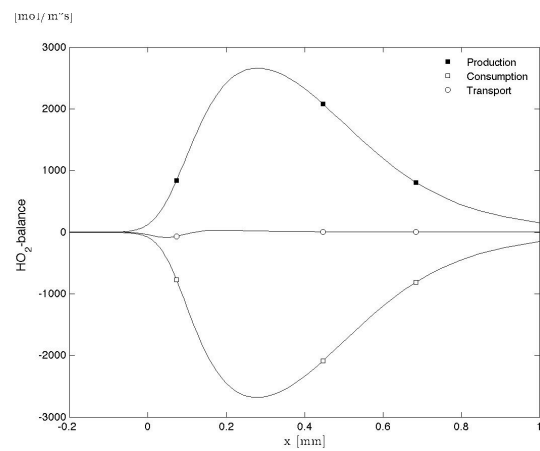
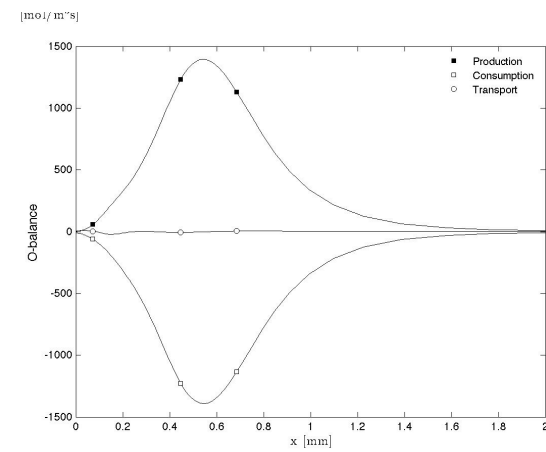
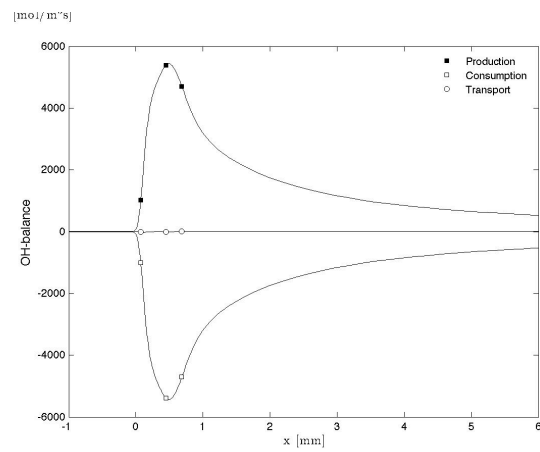
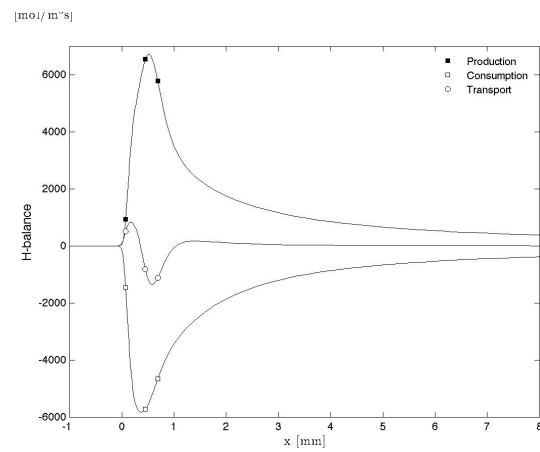
## BALANCE DE PRODUCCIÓN, CONSUMO Y TRANSPORTE



Dosado 8

## APÉNDICE C

## BALANCE DE PRODUCCIÓN, CONSUMO Y TRANSPORTE



Dosado 6